



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



BIOCHEM.  
LIBRARY



THE LIBRARY  
OF  
THE UNIVERSITY  
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON







Muster

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte  
der  
reinen, pharmaceutischen und technischen  
**CHEMIE,**  
Physik, Mineralogie und Geologie.

---

B e r i c h t  
über die  
Fortschritte der Chemie und verwandter Theile  
anderer Wissenschaften.

**Für 1886.**

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1889.

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter Mitwirkung von

**A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell,  
H. Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser,  
H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner**

herausgegeben von

**F. Fittica.**

**Für 1886.**

**Erster Theil.**

**Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie  
organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.**

---

**Braunschweig,**  
**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.**  
**1889.**



---

**Alle Rechte vorbehalten.**

---

**Chemistry Lib.**

QD I

J 43

1886:1

CHEMISTRY  
LIBRARY

BIOCHEM.  
LIBRARY

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Professor Ostwald (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Laar (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Professor Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.

5643191





# Inhaltsverzeichnis.

---

## Allgemeine und physikalische Chemie.

### Krystallkunde:

	Seite
Krystallisation durch anorganische „Keime“ (trauben- und weinsaure Salze)	1
Zersetzung von Traubensäure durch „Keime“; Beziehungen der Krystallform zur chemischen Zusammensetzung; Krystallformen der Mineralien . . . . .	2
Structur der optisch activen Krystallverbindungen . . . . .	3
Isomerie und Polymorphismus (Metamerie, Allotropie) . . . . .	4
Isomorphismus von chlorsauren mit salpetersauren Alkalien, von verschiedenen Doppelfluoriden . . . . .	5
Isomorphismus von traubensaurem Ammonium mit traubensaurem Thallium . . . . .	6
Isomorphismus von weinsaurem Ammonium mit weinsaurem Thallium; Beziehungen von isomorphen Körpern zu ihrem specifischen Volumen . . . . .	7
Mischkrystalle aus Chinondihydro-p-dicarbonsäure-Aethyläther und Succinylbernsteinsäure-Aethyläther . . . . .	8
Mikrophysikalische Untersuchungen: Mischkrystalle; Zwillingsbildung; künstliche Färbung von Krystallen . . . . .	9
Krystallwachsthum; Trichitenbildung; Siede- und Krystallisationsverzögerung; Bildung von übersättigten Lösungen; Mikrophotographie	10
Änderung der Löslichkeit durch Druck; Farbstoffabsorption durch quellbare Körper; Löslichkeit an verschiedenen Krystallflächen; Steighöhen in Capillaren; mikroskopische Bestimmung der Dampftension, der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten, der Compressibilität, der Elasticität von Krystallen; flüssige Kohlensäure als Druckerzeuger; wärmeleitende Flüssigkeit; Dissociation von Magnesiumplatincyänür, Krystallisation von Anilin-Kobaltchlorür	11

### Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Chemie der Aegypter . . . . .	11
Literatur der Explosivstoffe; Fortschritte der Chemie; Schwingungsknotentheorie . . . . .	12

	Seite
Beziehungen zwischen Chemie und Physik: Gesetzmäßigkeiten zwischen Dichte und specifischer Wärme bei Xylolderivaten; Ausdehnungscoëfficient, Wärmeäquivalent und Bildungswärme bei Isomeren . .	13
Darstellung isomerer Benzolderivate; Isomerien bei Flüssigkeiten; Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande durch die Isopyknen . . . . .	14
Hypothese der wechselnden Bindung (Tautomerie); Wägung . . . . .	15
Ursachen des periodischen Gesetzes; graphische Darstellung desselben .	16
Chemische Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	17
Theorie der fractionirten Fällung: Messung der Verwandtschaftsgrößen . . . . .	18
Formel für die fractionirte Fällung; Trennung äquivalenter Verbindungen . . . . .	19
Chemische Verbindungsgesetze . . . . .	20
Contactwirkung; Anziehung zwischen Gasmolekülen; Theilung einer Base zwischen zwei Säuren (untersucht an der Chromsäure) . . .	21
Sätze für das chemische Gleichgewicht: Princip der Aequivalenz . . .	22
Absolute Neutralität . . . . .	23
Invertirender Einfluss von Säuren auf Rohrzucker . . . . .	24
Verhältniß zwischen der neutralisirenden und der Affinitätswirkung bei den ein-, zwei- und dreibasischen Säuren; Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure . . . . .	25
Einfluss der Concentration auf die Reaktionsdauer zwischen Jodsäure und schwefliger Säure . . . . .	26
Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure: Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesamtconcentration bei einem constanten Molekularverhältniß 1:1 . . . . .	27
Jodsäure gegen schweflige Säure: Versuchsreihe mit dem Molekularverhältniß 1:1,4 . . . . .	28
Berechnung der Abhängigkeit der Reaktionsdauer zwischen Jodsäure und schwefliger Säure von der wechselnden Gesamtconcentration bei constantem Molekularverhältniß . . . . .	29
Berechnung der Zeitdauer des Vorgangs zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aus beliebig gewählten Concentrationen . . . . .	30
Wahrer Vorgang bei der Einwirkung von Jodsäure auf schweflige Säure . . . . .	31
Todter Reactionsraum (Chloralhydrat gegen Natriumcarbonat, Jodsäure gegen schweflige Säure) . . . . .	32
Aufhebung chemischer Reactionen durch Capillarräume; Configuration organischer Moleküle; Wechsel der Valenz; Verbindungen von Molekülen mit Atomen . . . . .	33
Constante Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs . . . . .	34
Geometrische Isomerie organischer Verbindungen; Katalyse . . . . .	35
Einfluss von Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ihrer Säuren . .	36
Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase . . . . .	37
Tabelle für den Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase	38
Bildung chemischer Verbindungen durch Druck (Einwirkung von Baryumcarbonat auf Natriumsulfat) . . . . .	39
Kritischer Druck fester Substanzen . . . . .	40

Thermische Ausdehnung des prismatischen Schwefels: Ausdehnung des Wassers . . . . .	41
Einheit der Atomgewichte; Regelmäßigkeiten in denselben; Atomgewichtsbestimmungen . . . . .	42
Atomgewicht des Antimons . . . . .	43
Untersuchungen über das Atomgewicht des Berylliums: spezifische Wärme und Darstellung von reinem Beryllium . . . . .	44
Änderung der spezifischen Wärme des Berylliums mit der Temperatur	45
Atomwärme des Berylliums; Bestimmung seines Atomgewichts aus der Dampfdichte verschiedener Verbindungen . . . . .	46
Äquivalente des Terbiums . . . . .	47
Atomgewicht des Germaniums . . . . .	48
Atomgewichte von Kobalt und Nickel: Darstellung von reinem Kobaltoxydul . . . . .	49
Atomgewicht des Kobalts; Eigenschaften des Kobaltoxyduls . . . . .	50
Reindarstellung von Nickeloxydul . . . . .	51
Atomgewicht des Nickels; Atomgewichtsbestimmung von Wolfram . . . . .	52
Darstellung reiner Wolframsäure aus Scheelit . . . . .	53
Atomgewicht des Wolframs; Wolframsäure aus Tungstein . . . . .	54
Atomgewicht und Sättigungscapazität; Atomgewicht und Gravitation . . . . .	55
Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult . . . . .	56
Molekulargewichtsbestimmung von organischen Substanzen . . . . .	57
Molekulargewichtsbestimmung von „Gadoliniumoxyd“; Modification der Meyer'schen Dampfdichtebestimmung . . . . .	58
Wirkung des Glases bei Dampfdichtebestimmungen; Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte von flüchtigen Körpern . . . . .	59
Dampfdichte von Chlorberyllium, von Zink . . . . .	60
Dampfdichte von Chloraläthylat; Volumgesetz in der Chemie . . . . .	61
Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen . . . . .	62
Kritische Temperatur und kritischer Druck; Apparat zur Bestimmung des spezifischen Volumens eines gesättigten Dampfes . . . . .	63
Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents; Modification des Wiedemann'schen Pyknometers; pneumatisches Densimeter; Volumänderungen von Messing, Zink, Kupfer, Eisen . . . . .	64
Dichten gesättigter Dämpfe . . . . .	65
Dichten verflüssigter Gase . . . . .	66
Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen und Flüssigkeiten . . . . .	67
Spezifisches Gewicht von Salzlösungen und Salzen . . . . .	68
Bestimmung des spezifischen Gewichts leicht löslicher Körper . . . . .	69
Dichte der flüssigen Luft . . . . .	70
Dichte und Atomvolum von Stickstoff . . . . .	71
Spezifisches Volumen und Siedepunkt normaler Fettsäureester (Tabelle)	72
Regelmäßigkeiten in den Siedepunkten homologer Ester; Differenz in den Siedepunkten metamerer Ester . . . . .	74
Regelmäßigkeiten in den spezifischen Volumina, Ausdehnung normaler Fettsäureester . . . . .	75
Atomvolumina von Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff . . . . .	76
Molekularvolumina verschiedener Körper . . . . .	77



	Seite
Molekularvolum von Flüssigkeiten . . . . .	7
Ausdehnung verschiedener Körper; Molekularvolum von Fettsäureestern	7
Molekularvolum organischer Verbindungen (Tabelle) . . . . .	8
Kritische Temperatur und Molekularvolum der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ des pennsylvanischen Petroleums . . . . .	8
Zusammenhang der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolum . . . . .	8
Molekülverbindungen; specifische Wärme, Ausfluß- und Molekular- geschwindigkeit der Gase . . . . .	8
Explosion von Gasmischungen; Messung der Zusammendrückbarkeit von Gasen; Diffusion von Gasen durch Quecksilber; Abweichun- gen des Sauerstoffs vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz . . . . .	8
Adsorption der Luft auf Glas; Viscosität von Gasen . . . . .	8
Viscosität der Luft . . . . .	8
Capillarität und Verdampfung; Absorptionskraft fester Körper für Dämpfe . . . . .	8
Abnahme der Absorptionskraft von Dämpfen bei zunehmenden Ent- fernungen . . . . .	8
Temperatur und Absorptionskraft von Dämpfen . . . . .	8
Affinität des Wasserdampfes zu festen Körpern (Untersuchung von Hydraten) . . . . .	9
Messung der Dampfspannkraft; Druck des gesättigten Dampfes; Ten- sionsbestimmungen von Dämpfen . . . . .	9
Dampftension über flüssiger und fester Substanz . . . . .	9
Dampfdruck des Wasserdampfes aus Salzlösungen . . . . .	9
Dampfdruck des Wasserdampfes für Chlorkalium- und Chlornatrium- lösung . . . . .	9
Dampfdruck des Wasserdampfes für Kalium- und Natriumnitratlösung	9
Molekulare Spannkraftserniedrigung des Wasserdampfes für Salz- lösungen . . . . .	9
Dampfdrucke des Broms . . . . .	9
Dampfdrucke des Jods . . . . .	9
Dampfdruck von Monochlorjod; Tension des Quecksilberdampfes . . . . .	9
Dampfspannungen des Quecksilbers, des Ammoniumdicarbonats . . . . .	10
Dampfspannungen von Lösungen organischer Verbindungen . . . . .	10
Molekular-Dampfspannungsdepression; Dampfdrucke von Alkoholen . . . . .	10
Dampfdrucke organischer Säuren; Wirkung der Capillarität . . . . .	10
Capillarconstanten von Flüssigkeiten, von Benzol und Homologen; An- wendung der ersteren zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer . . . . .	10
Fluidität von Flüssigkeitsgemischen . . . . .	10
Fluidität von Alkohol-Wasser-Mischungen . . . . .	10
Fluidität von Essigsäure-Wasser-Mischungen . . . . . 107 bis	10
Lösungen; Natur der Lösung . . . . .	11
Contraction von Salzlösungen; Absorption von Kohlensäure durch Salz- lösungen . . . . .	11
Sättigung von Salzlösungen . . . . .	11
Uebersättigte Lösungen; Reibungscoefficient von gashaltigen Flüssig- keiten und für Lösungen von Alkoholen . . . . .	11

<b>Dampftension von Aether oder Lösungen organischer Verbindungen</b>	
in Aether . . . . .	114, 115
<b>Einfluß des atmosphärischen Druckwechsels auf den Siedepunkt von</b>	
Flüssigkeiten (Aethyläther) . . . . .	116
<b>Viscosität von Flüssigkeiten . . . . .</b>	117
<b>Reibungsconstante und specifische Zähigkeit organischer Flüssigkeiten</b>	
und ihrer wässerigen Lösungen . . . . .	118
<b>Specifische Zähigkeit von Alkoholen der Fettreihe . . . . .</b>	119
<b>Specifische Zähigkeit von Fettsäuren . . . . .</b>	120
<b>Tropfenvolumina . . . . .</b>	121
<b>Tropfenvolumina für Alkohole und Säuren der Fettreihe . . . . .</b>	122
<b>Ausdehnung von Flüssigkeiten (Volumänderung) . . . . .</b>	124
<b>Ausdehnung von Amylwasserstoff, Schwefelsäure-Aethyläther und</b>	
Chloroform . . . . .	125
<b>Wärmeausdehnung und Druck von Flüssigkeiten . . . . .</b>	126
<b>Wärmeausdehnung von Aethyläther . . . . .</b>	127
<b>Ausdehnung von Flüssigkeiten; Beziehungen zwischen der kritischen</b>	
Temperatur und der Wärmeausdehnung . . . . .	128
<b>Compressibilität von Flüssigkeiten . . . . .</b>	129
<b>Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität von Flüssigkeiten .</b>	130
<b>Beziehungen der Compressibilität von Lösungen zu der Zusammensetzung</b>	
der gelösten Substanz . . . . .	131
<b>Tabelle der relativen molekularen Compressibilität und der Oberflächen-</b>	
spannung von Flüssigkeiten . . . . .	132
<b>Beziehung zwischen molekularer Compressibilität und Oberflächen-</b>	
spannung; Oberflächenspannung, Randwinkel von Flüssigkeiten .	133
<b>Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser: Specifisches Gewicht der</b>	
Mischungen . . . . .	134
<b>Veränderung des specifischen Gewichts mit der Temperatur, Bestimmung</b>	
des Ausdehnungsmodulus . . . . .	135
<b>Mono-, Di-, Tri- u. s. w. Hydrate der Schwefelsäure . . . . .</b>	136
<b>Wärmetönung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser . .</b>	137
<b>Wärmetönung und Contraction der Schwefelsäurehydrate . . . . .</b>	138
<b>Tabelle für den Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Con-</b>	
traction der Schwefelsäurehydrate . . . . .	139
<b>Basicität der Phosphorsäure . . . . .</b>	140
<b>Drehungsvermögen von sauren Salzen und Doppelsalzen in wässriger</b>	
Lösung: Weinsaures Natrium . . . . .	141
<b>Einfluß der Concentration auf das Drehungsvermögen der Lösung . .</b>	142
<b>Drehungsvermögen von saurem weinsaurem Natrium in wässriger</b>	
Lösung . . . . .	143
<b>Drehungsvermögen von weinsaurem Kalium-Natrium . . . . .</b>	144
<b>Constitution und Tension wasserhaltiger Salze (Chloride) . . . . .</b>	145
<b>Constitution und Tension wasserhaltiger Salze (Nitrate und Hy-</b>	
droxyde) . . . . .	146
<b>Krystallisationswasser und Constitutionswasser von Salzen . . . . .</b>	147
<b>Hydratisirung von Salzen: Manganchlorür . . . . .</b>	148
<b>Verbindungsfähigkeit von Salzen mit Wasser . . . . .</b>	149
<b>Verdampfen anorganischer Substanzen aus wässriger Lösung . . . .</b>	150

	Seite
Verwitterung und Verflüssigung von Salzen . . . . .	151
Verwitterung (Efflorescenz) von Salzhydraten . . . . .	151
Löslichkeit von Chlorbaryum und Chlorstrontium bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure . . . . .	153
Löslichkeit von Chlornatrium und Chlorammonium bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure . . . . .	154
Löslichkeit von Chlorkalium und Chloriden bei Gegenwart von Chlor- wasserstoffsäure . . . . .	155
Löslichkeit von Säuren und Salzen der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	156
Zersetzung von Glas durch Kohlensäure-Adsorption . . . . .	157
Gewicht und Ursache der Wasserhaut auf Glas und anderen Körpern	158
Diffusion und Zersetzung von Ammoniumdicarbonat . . . . .	159
Krystallisation durch Diffusion (Elektrocapillarwirkungen) . . . . .	161
Krystallisation durch Diffusion; Dialyse . . . . .	162
Permeabilität von Diaphragmen . . . . .	163
 Thermochemische Untersuchungen:	
Kinetische Gastheorie; Geschwindigkeit der Gase . . . . .	164
Theorie der Gase; mechanisches Wärmeäquivalent . . . . .	165
Specifische Atomwärme der Gase; Thermodynamik und Chemie . . . .	166
Thermodynamische Fläche des Wassers . . . . .	168
Numerische Gesetze des chemischen Gleichgewichts . . . . .	169
Gesetze und Theorie des chemischen Gleichgewichts . . . . .	170
Theorie des chemischen Gleichgewichts . . . . .	171
Dampfdruckformel . . . . .	173
Temperatur und Dampfdruck; Thermochemie . . . . .	174
Neues Gesetz der Thermochemie; Anwendung des Gesetzes der Den- sitätszahlen auf Thermochemie . . . . .	175
Gesetz der thermischen Constanten; Einfluss der Temperatur auf die chemische Verbindungswärme . . . . .	176
Specifische Wärme von Salzlösungen; Wärmetönung von Doppelsalzen; Bildung von Salpetersäure und Cyan in der Flamme . . . . .	177
Prüfung von Thermometern; Thermometrie . . . . .	178
Bestimmung des Quecksilbervolums in Thermometern; Luftthermo- meter . . . . .	179
Neues Luftthermometer; Gasthermometer . . . . .	180
Differential-Widerstandsthermometer; Thermometer . . . . .	181
Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt, Lufttemperatur; Thermo- stat; Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten . . . . .	182
Thermische Ausdehnung und kritische Temperatur; Condensations- calorimeter . . . . .	183
Calorimeter; Eis calorimeter von Bunsen; Calorimetrie der Metalle bei hohen Temperaturen . . . . .	184
Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur; Wärme- leitfähigkeit von Baumaterialien . . . . .	185
Wärmeleitung und Magnetismus; thermische Nachwirkung von Metallen und Glas . . . . .	186

Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen; specifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen . . . . .	187
Thermische Untersuchung der Bromwasserstoffhydrate . . . . .	188
Neues Hydrat des Bromwasserstoffs; specifische Wärme des Antimons und seiner Verbindungen . . . . .	189
Atomwärme des Chlors; Schmelzwärme von Silber, Zinn, Eisen . . .	190
Schmelzwärme von Nickel und Kobalt; specifische Wärme flüssiger Kohlenstoffverbindungen . . . . .	191
Specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen . . . . .	192
Wärmecapacität von Fettsäureestern; specifische und Schmelzwärme der Legirungen von Zinn und Blei . . . . .	193
Aenderung des Schmelzpunkts durch Druck; Schmelzpunkt des Eises	194
Siedepunkt und Kochpunkt; Densitätszahlen; Erstarren von Lösungen	195
Einfluss der Concentration auf den Erstarrungspunkt von Lösungen .	196
Erniedrigung des Erstarrungspunktes . . . . .	197
Thermodynamische Beziehungen der Dampfdrucke . . . . .	198
Dampfdruck; Dampfdrucke von Fettsäureestern; kritische Temperatur . . . . .	200
Kritischer Punkt und Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten . . . . .	201
Kritische Temperaturen und Drucke von Dämpfen; Dampfspannkraftmessung . . . . .	202
Explosives Eis; thermische Eigenschaften des Aethyläthers; Wärmeausdehnung des Thiophens . . . . .	203
Wärmeausdehnung des Thiophens; Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoffverbindungen . . . . .	204
Verdampfungswärmen von Estern und Kohlenwasserstoffen . . . . .	205
Wärmetönung von benetzten Pulvern; Absorption des Chlors durch Kohle . . . . .	206
Thermische Constanten des Schwefels; Thermochemie der Unterphosphorsäure . . . . .	207
Thermochemische Untersuchungen der Phosphate . . . . .	208
Thermochemie der Metallphosphate . . . . .	209
Thermochemie des Schwefelantimons . . . . .	210
Reciproke Wirkungen und Gleichgewichtszustände zwischen Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Antimonsalzen; thermische Unterschiede des Kupferoxyds . . . . .	211
Thermochemie der Chromate; thermochemische Wirkung von Alaun und Kalihydrat . . . . .	212
Thermochemische Wirkung zwischen Ammoniak und Magnesiumsulfat	213
Thermochemische Wirkung zwischen Ammoniak und Chlormagnesium	214
Bildungswärme von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium . . . . .	215
Specifische Gewichte von Fettsäuren . . . . .	216
Specifische Wärmen und Hydratationswärmen von Fettsäuren . . . . .	217
Lösungswärmen der Schwefelsäure; Neutralisationswärmen der Arsensäure mit Kalk und Strontian . . . . .	218
Neutralisationswärme der Arsensäure mit Magnesia . . . . .	219
Neutralisationswärmen von Fettsäuren . . . . .	220

	Se
Thermische Untersuchung von Phenolen; Neutralisationswärmen aromatischer Säuren . . . . .	21
Neutralisationswärme von Oxybenzoësäuren, Phenolen, Phenolsulfosäuren; Verbrennungswärmen von Steinkohlen . . . . .	21
Wärmewerth der Steinkohlen; Verbrennungswärme des Benzols . . . . .	21
Verbrennungswärme von Oxybenzolen, des Benzols . . . . .	21
Verbrennungs- und Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen . . . . .	21
Verbrennungswärme von Estern, von Kohlehydraten; thermochemische Untersuchung der Selenide des Kaliums und Natriums . . . . .	21
Bildungswärme von Selenwasserstoff . . . . .	21
Bildungswärmen von Selenverbindungen . . . . .	21
Bildungswärmen von Seleniden der Erdalkalien, von Jodzink, von Alkoholen . . . . .	21
Bildungswärmen von Bromphenolen, Pikraten, Oxybenzoësäuren, Phthalaten . . . . .	21
Umwandlungswärme des Selens; Uebergangstemperatur . . . . .	21
Umwandlungstemperatur bei der Zersetzung von Salzen; Dissociation . . . . .	21
Dissociation und Contactwirkung; Dissociation und Verdampfung . . . . .	21
Dissociation des Untersalpetersäuredampfs . . . . .	21
Dissociation des Stickstoffhyperoxyds . . . . .	21
Zersetzung des Kaliumchlorats durch Wärme; Wechselwirkung zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einfluß der Wärme . . . . .	21
Dissociation des Kupfervitriols . . . . .	21
Dissociation des Kupfervitriols; Verbrennung des Cyans . . . . .	21
Dissociation des Natriumacetats . . . . .	21
<b>Elektrisch-chemische Untersuchungen:</b>	
Goldblattelektroskop; Rheostaten; Potentialverstärker . . . . .	21
Strommesser; Galvanometer; Ampèrometer . . . . .	21
Solenoidgalvanometer: Apparate für elektrometrische Messungen . . . . .	21
Instrument zur beliebigen Erzeugung einer bestimmten Elektrizitätsmenge; Apparate für elektrochemische Untersuchungen . . . . .	21
Neue Elemente; Artunterschiede der positiven und negativen Elektrizität; Elektrizitätserregung bei der Concentration von Wasserdämpfen . . . . .	21
Elektrizität des Eises; Elektrizitätsleitung der Gase und Dämpfe . . . . .	21
Elektrische Ladung von Flammen; Diëlektrica . . . . .	21
Diëlektrische Flüssigkeiten . . . . .	21
Diëlektrische Krystalle; Pyroelektricität von Turmalin . . . . .	21
Pyroelektricität brasilianischer Topase, von Krystallen . . . . .	21
Leitungswiderstand von Metalldrähten . . . . .	21
Leitungsvermögen von Metallpulvern, von leicht schmelzbaren Metallgemischen . . . . .	21
Fortpflanzung der Elektrizität im Telegraphendraht; Verhältniß zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit; elektrochemisches Aequivalent des Silbers . . . . .	21
Elektromotorische Kraft von Thermoëlementen; Thermoelektricität des Jodsilbers . . . . .	21
Thermoelektrisches Verhalten des Eisens, von Flüssigkeiten . . . . .	21

Combination von Thermosäule und Galvanometer; Fortführung der Wärme durch den Strom . . . . .	254
Peltier'sches Phänomen in Flüssigkeiten . . . . .	255
Hall'sches Phänomen bei Wismuth, in Diëlektriciis . . . . .	256
Messung elektromotorischer Kräfte; elektromotorische Kraft und Wärme . . . . .	257
Sitz der elektromotorischen Kraft . . . . .	258
Ursprung der elektromotorischen Kraft; Theorie der Volta'schen Wirkung . . . . .	259
Chemische Wirkung der Elektrode; elektromotorische Kraft von Natriumkohle, von Zinnzellen . . . . .	260
Elektromotorische Kraft von Platin-Cadmium, von Zellen mit Aluminiumelektroden . . . . .	261
Elektromotorische Kräfte beim Contact von Flüssigkeiten; Umwandlung von Wärme in elektrische Energie . . . . .	262
Galvanische Ströme durch Magnetismus; elektromotorische Verdünnungsconstante von Salzlösungen . . . . .	263
Selenzellen; galvanische Polarisirung des Bleies . . . . .	264
Leitungsfähigkeit von festen Salzen, von Chlorkalium; Widerstand geschmolzener Haloide beim Erstarren . . . . .	265
Gesetz der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen mittlerer Concentration . . . . .	266
Elektrochemische Untersuchungen; Leitungsfähigkeit der Basen . . . . .	267
Elektrolytische Leitung und molekulare Zusammensetzung . . . . .	268
Widerstand übersättigter Salzlösungen; Leistungsvermögen von Doppelsalzen . . . . .	269
Leitungsfähigkeit von Mischungen neutraler Salzlösungen; Zersetzung von Chloriden durch Wasser . . . . .	270
Polarisation; Polarisirung und Zersetzungswärme . . . . .	271
Polarisationserscheinungen . . . . .	272
Oberflächenwiderstand in elektrolytischen Zellen . . . . .	273
Uebergangswiderstand . . . . .	274
Theorie der Elektrolyse; Elektrolyse von Salzlösungen, Wasser und verdünnter Schwefelsäure . . . . .	275
Secundäre Elektrolyse; Elektrolyse von Ammoniak, Kaliumchlorat, Chloralhydrat, Molybdänlösungen, Flusssäure und Fluorwasserstoff-Fluorkalium . . . . .	276
Elektrolytische Wirkung von Inductionsströmen; Elektrolyse verschiedener Salze . . . . .	277
Elektrolyse organischer Substanzen, von Ammoniak . . . . .	278
Elektrosynthese; Elektrolyse der Capronsäure . . . . .	279
Zersetzung durch den elektrischen Funken . . . . .	280
Entladungen im Vacuum . . . . .	281
Elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens . . . . .	282
<b>Magnetisch-chemische Untersuchungen:</b>	
Magnetisirungsformeln . . . . .	282
Elektrische und magnetische Eigenschaften des Kohleeisens; Magnetismus tordirter Eisen- und Nickeldrähte . . . . .	283

	Sei
Tragkraft von Elektromagneten; Längenänderungen an magnetisirten Eisen-, Stahl und Nickelstäben . . . . .	28
Energie magnetisch polarisirter Körper; Magnetisirung von Eisen und Stahl; elektromagnetische Untersuchungen . . . . .	28
Änderungen des Magnetismus; Magnetisierungsformel für Eisenpulver; Einfluß der Temperatur auf die Magnetisirung . . . . .	28
Verhalten von Eisen und Bergkrystall im Magnetfelde . . . . .	28
 Optisch-chemische Untersuchungen:	
Chromatometer; Universalprojectionsapparat; Polarisationsprismen; Methode des Spectrophors . . . . .	28
Farben-Photometrie; Lichtgeschwindigkeit im Schwefelkohlenstoff; Absorptionserscheinungen in dünnen Metallschichten . . . . .	28
Bestimmung des Brechungsexponenten; Substanzen von hohem Brechungsvermögen; Einfluß der Temperatur auf die Brechung; Brechung der Luft . . . . .	28
Lichtbrechung in Kohlensäure und Cyan; Dispersion und Brechung des Quarzes . . . . .	28
Änderung der Brechungsindices mit der Temperatur (Quarz, Flussspath, Beryll) . . . . .	28
Änderung des Brechungsvermögens von Schwefelkohlenstoff und Monobromnaphtalin . . . . .	28
Dispersionsformeln; Molekularrefraction organischer flüssiger Körper	28
Abhängigkeit der Molekularrefraction von der Temperatur . . . . .	28
Molekularrefraction der Sulfo- und Isosulfocyanate (Senföle), des Thiophens und einiger Schwefelkohlenstoffderivate . . . . .	28
Molekularrefraction von Kohlenwasserstoffen und ätherischen Ölen . . . . .	28
Dispersionsäquivalent des Schwefels . . . . .	28
Einfluß der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction . . . . .	28
Beugungs- und Polarisationserscheinungen . . . . .	30
Doppelbrechung durchsichtiger Metallspiegel; Absorption des Lichts durch Chromsäure . . . . .	30
Absorption des Lichts durch Chromate; spectroscopische Beobachtungen . . . . .	30
Photographie des Spectrums; Diffractionsspectra; unsichtbare Wärmespectren; Spectrographie im Ultraroth; ultraviolettes Spectrum des Cadmiums . . . . .	30
Emissionsspectrum des Germaniums; Spectra von Wasserstoff und Stickstoff; spectroscopisches Verhalten von Anilinfarbstoffen . . . . .	30
Absorptionsspectra des Sauerstoffs; Variation der Absorptions- und Phosphoreszenzspectra . . . . .	30
Absorption und Constitution (Methyloxyanthrachinone) . . . . .	30
Absorption und Brechung; Spectra der seltenen Erden . . . . .	30
Crookes'sche Spectralanalyse . . . . .	30
Spectrum von „Yttria“ . . . . .	30
Spectrum von Ytterbium, Gadolinium, Erbia, Samarium . . . . .	31
Fluorescenz von Wismuth- und Manganverbindungen; Spectra von Didym, Samarium, Erbium . . . . .	31

	Seite
Totale Reflexion und anomale Dispersion; Fluorescenz; Drehungsvermögen des Picolins, von Piperidinbasen; optische Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure . . . . .	312
Drehungsvermögen des Wassers (Hydratbildung) . . . . .	313
Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene . . . . .	314
Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene im Eisen, im Kalkspath, in Eisenchloridlösungen . . . . .	315
Chemische Wirkung des Lichts . . . . .	316
Absorption und photographische Sensibilisirung . . . . .	317

## Anorganische Chemie.

### Vorlesungsversuche:

Thermometer und Hygrometer für Vorlesungszwecke . . . . .	318
Vorlesungsgalvanometer; constante galvanische Ketten . . . . .	319
Induction; Gasdiffusion; Elektrolyse der Salzsäure . . . . .	320
Volumetrische Zusammensetzung des Stickoxyds und Stickoxyduls; Synthese des Ammoniaks . . . . .	321
Licht aus Schwefelkohlenstoffdampf . . . . .	322

### Allgemeines:

Sauerstoff und Zusammensetzung des Wassers . . . . .	322
Constitution von Säuren; Wasserstoffsäuren . . . . .	323

### Metalloide:

Darstellung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Ozon . . . . .	324
Activirung des Sauerstoffs; explosives Eis . . . . .	325
Constitution von Wasserstoffhyperoxyd, von Hyperoxyden . . . . .	326
Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, Ozon und salpetriger Säure . . . . .	327
Darstellung von Salzsäure, Chlor und Jod . . . . .	328
Euchlorin; Brom; Verbindung von Brom mit Chlорwasserstoff . . . . .	329
Einwirkung von Jodtrichlorid auf Unterchlorigsäureanhydrid; Zinn-, Chrom- und Zinkfluoride . . . . .	330
Eisen-, Kobalt- und Nickelfluoride; Schwefel . . . . .	331
Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff; Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung von Dithionsäure . . . . .	332
Pentathionsäure aus Natriumthiosulfat; Constitution von Chlorschwefel . . . . .	333
Constitution von Schwefelhalogeniden, von Schwefeltrioxyd . . . . .	334
Mehrfache Doppelsalze der Schwefelsäure . . . . .	335
Krystallisirte basische Sulfate . . . . .	336
Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids; Abscheidung des Selens . . . . .	337
Selenide des Kaliums und Natriums . . . . .	338
Selenide der Erdalkalimetalle; Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen . . . . .	339
Zersetzung der Ammoniumsalze . . . . .	340
Chlorid der Salpetersäure (Nitroxyl- oder Nitrylchlorid) . . . . .	341



	Se
Entzündungstemperatur des Phosphors . . . . .	3
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf schweflige Säure; Verbindun- gen des Phosphors . . . . .	3
Phosphortri- und -pentoxyd . . . . .	3
Phosphortetroxyd; Unterphosphorsäure . . . . .	3
Bildung der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Hydrate der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Zersetzung der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Tetrahydrat der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Trihydrat der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Oxydation und Salze der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Salze der Unterphosphorsäure . . . . .	3
Krystallform der Natriumpyro- und -hypophosphate; reine Phosphor- säure . . . . .	3
Titrirung von Phosphorsäure und Arsensäure; Dimetallphosphate und verwandte Salze . . . . .	3
Dimetallphosphate (Dinatriumphosphat) . . . . .	3
Dibaryumphosphat und -arseniat, Distrontiumphosphat . . . . .	3
Dimanganphosphat, Monobaryumhypophosphat; krystallisirte Doppel- phosphate . . . . .	3
Krystallisirte Doppelphosphate (Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Baryum-, Strontium-, Aluminium-, Beryllium-, Eisenoxyd-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Mangan-, Chromoxyd-, Uranyloxyd-Kaliumphosphat) . . .	3
Neues Mononatriumphosphat und -arseniat . . . . .	3
Phosphate und Arseniate des Silbers . . . . .	3
Phosphorsulfide . . . . .	3
Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid; Phosphorpentafluorid .	3
Phosphorfluoride gegen erhitztes Platin . . . . .	3
Verhalten von Fluorblei gegen Chloride; Phosphoroxylfluorid . . . .	3
Krystallisirte Arseniate . . . . .	3
Neutralisationswärme der Arsensäure mit Kalk- und Strontianwasser .	3
Arsenpentasulfid; Arsenjodosulfuret . . . . .	3
Einwirkung von Jod auf Realgar . . . . .	3
Verbindungen von Arsentrioxyd mit Jod-, Brom- und Chlorkalium . .	3
Siedepunkt der Antimonchloride; Schwefelantimon . . . . .	3
Verhalten von Antimontrisulfid gegen Schwefelkalium . . . . .	3
Doppelsulfide des Schwefelantimons . . . . .	3
Schwefelantimon; specifisches Gewicht des Schlippe'schen Salzes . .	3
Darstellung des Germaniums aus Argyrodit . . . . .	3
Germaniumsulfid, Germaniumoxyd . . . . .	3
Eigenschaften und Atomgewicht des Germaniums . . . . .	3
Germaniumoxyde . . . . .	3
Germaniumsulfür . . . . .	3
Germaniumsulfid . . . . .	3
Germaniumchlorür und -chlorid . . . . .	3
Germaniumjodid; Verhalten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff . . . . .	3
Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd, von Wasserstoff auf Kohlensäure . . . . .	3

Verbrennung des Kohlenoxyds . . . . .	383
Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Wasser . . . . .	384
Verbrennung von Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Mischungen . . . . .	385
Wechselwirkung von Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff . . . . .	386
Entzündung von Kohlenoxyd und Sauerstoff . . . . .	387
Calciumborat; Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate . . . . .	388

**Metalle:**

Verhalten von Natrium gegen Salzsäure; Hyperoxyde des Kaliums und Natriums . . . . .	388
Wasserhaltige Natriumsulfide; Caesium- und Rubidiumkobaltnitrit . .	389
Krystallform des Barythydrats . . . . .	390
Barytdihydrat . . . . .	391
Krystallform des Chlorbaryums; Schwefelverbindungen des Baryums .	392
Verhalten der Kohlensäure gegen alkalische Erden . . . . .	393
Verhalten der Strontianhydrate gegen Kohlensäure . . . . .	394
Phosphorescenz des (unreinen) Schwefelcalciums . . . . .	395
Nichtphosphorescenz des reinen Schwefelcalciums . . . . .	396
Verbindung des Magnesiumcarbonats mit saurem Kaliumcarbonat; Phosphorescenz der Thonerde und Magnesia; Krystallform des Aluminiumnitrats . . . . .	397
Wassergehalt der Alaune; alkalische Doppelsilicate . . . . .	398
Thonerde-Doppelsilicate . . . . .	399
Aluminium- und Berylliumsiliciumfluorid; Cerwolframate . . . . .	400
Cerwolframate und -molybdate . . . . .	401
Fällung der seltenen Erden mit Kaliumsulfat; Farbe des Ceroxyds . .	402
Samarium; Yttrium; neue Erden . . . . .	403
Reinigung der Yttererde; Holmium . . . . .	404
Dysprosium . . . . .	405
Mosandrium; Gadolinium; Austrium . . . . .	406
Identität von Austrium mit Gallium; seltene Erden im Thon; neue Elemente . . . . .	407
Polymnestrum; Ereבודium . . . . .	408
Gadenium; Hesperisium . . . . .	409
Stahl; Einwirkung von Chlorwasserstoff auf metallisches Eisen; Re- duction von Eisenoxydösungen . . . . .	410
Eisensaures Kalium; Kohlenstoffnickel . . . . .	411
Neue Verbindungen des Kobaltoxyds . . . . .	412
Manganite des Calciums . . . . .	413
Manganite des Strontiums . . . . .	414
Processe bei der Manganitbildung . . . . .	415
Manganite des Natriums . . . . .	416
Kalium- und Natriumpermanganat; Ammoniakverbindungen von Per- manganaten . . . . .	417
Oxydation des thioschwefelsauren Natriums durch Chamäleonlösung .	418
Löslichkeit von Schwefelmangan in Kaliumsulfid; Mangansesquichlorid und -fluorid . . . . .	419
Manganfluoriddoppelsalze . . . . .	420

	36
Elasticitätscoefficienten von Chrom- und Eisenalaun; Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die Oxyde des Chroms . . . . .	4
Natriumdichromat . . . . .	4
Modificationen des Chromsesquichlorids . . . . .	4
Umwandlung von Chromchlorür in Chromchlorid (Verbindungswärme)	4
Modificationen der Chromoxyde . . . . .	4
Umwandlung von Chromchlorür in Chromchlorid . . . . .	4
Chlorchromsaures und fluorchromsaures Kalium . . . . .	4
Chromoxyfluorid; Einwirkung von Ammoniak auf Chromoxychlorid .	4
Chromammoniakverbindungen . . . . .	4
Parawolframate . . . . .	4
Schwefelverbindungen des Wolframs (Sulfowolframate) . . . . .	4
Wolframdi- und -trisulfid . . . . .	4
Krystallform des borwolframsauren Cadmiums . . . . .	4
Reduction von Sulfomolybdaten . . . . .	4
Uranoxyde . . . . .	4
Atomgewicht des Urans; Ueberuransäure . . . . .	4
Uranverbindungen . . . . .	4
Chlorwasserstoffverbindungen des Chlorzinks . . . . .	4
Hydrate des Chlorzinks; Einwirkung des Bleioxyds auf Chlorammonium	4
Künstliche Kupferkrystalle; Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kupfer . . . . .	4
Höhere Oxyde des Kupfers . . . . .	4
Dissociation des Kupfersulfats; Löslichkeit desselben bei Gegenwart von Ammoniumsulfat; Darstellung von Kupferchlorür . . . . .	4
Kupferammoniakjodide . . . . .	4
Stickstoffkupfer; Verhalten von Zinn beim Lösen in Salpeterschwefelsäure	4
Zinnoxysulfat; Chlorzinnsäure . . . . .	4
Verbindungen der Phosphorsäure mit Titan-, Zirkon- und Zinndioxyd; Titanverbindungen . . . . .	4
Titansulfide . . . . .	4
Titantetrachlorid . . . . .	4
Titansäure; Titandi- und -trichlorid . . . . .	4
Reduction von Titantetrachlorid, Titansäure und Kaliumtitanfluorid .	4
Einwirkung von trockenem Wasserstoff auf Titansäure; Titanate des Baryts und Strontians . . . . .	4
Fluortitanverbindungen; Doppelphosphate von Thorium und Zirkonium	4
Krystallisirte Thor- und Zirkonerde; complexe Metallsäuren . . . . .	4
Vanadinsulfate . . . . .	4
Vanadate der Alkalien . . . . .	4
Vanadinoxyde . . . . .	4
Verbindungen der Vanadinsäure mit anorganischen Säuren (Vanadinphosphor- und -arsensäure) . . . . .	4
Vanadinjodsäure, Vanadinmolybdänsäure . . . . .	4
Ammoniumvanadate . . . . .	4
Einwirkung der Vanadinsäure auf Ammonsalze . . . . .	4
Einwirkung von Jodwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure . . . . .	4
Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure .	4
Verhalten der Vanadinsäure gegen die Haloïdsalze der Alkalien . . .	4

	Seite
Vanadate der Erdalkalien . . . . .	466
Vanadinsäurehydrat; vanadinsaures Vanadinoxid; Verdampfung des Schwefels und Quecksilbers . . . . .	467
Verhalten und Eigenschaften des Quecksilbers; Amalgamation von Metallen . . . . .	468
Spiegelamalgam; Quecksilberoxydulhydrat; spezifisches Gewicht von Sublimatlösungen . . . . .	469
Quecksilbersulfite: normales Mercurisulfid; Mercurioxydsulfid; Mercurio-Mercurisulfid . . . . .	470
Natriumquecksilbersulfid; Quecksilberoxydnatriumsulfid . . . . .	471
Quecksilbernatriumsulfid; Diquecksilberoxydnatriumsulfid; Mercurioxydsulfid . . . . .	472
Mercurihypomercurosulfid; Quecksilberoxydsulfid . . . . .	473
Saures Quecksilbersulfid; Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd . . . . .	474
Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberchlorid; Quecksilbersubchlorid; Mercurio-Mercurisulfid . . . . .	475
Hypomercuromercurisulfid . . . . .	476
Quecksilber-Silbersulfid; Constitution der Quecksilbersulfite . . . . .	477
Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniumdichromat . . . . .	478
Sauerstoffgehalt des Silbers . . . . .	479
Krystallisiertes Silbercarbonat; Verbindungen der Alkalinitrate mit Silbernitrat; Einwirkung des Ammoniaks auf Silbernitrat . . . . .	480
Knallsilber; Silbersubchlorid . . . . .	481
Löslichkeit von Goldchloriddoppelsalzen; Verbindungen des Goldchlorids mit Schwefel- und Selentetrachlorid; Lösungsmittel des Goldchlorids . . . . .	482
Goldoxyd . . . . .	483
Goldoxydul . . . . .	484
Goldstickstoffverbindungen: Sesquiauroamin; Triauoroamin . . . . .	485
Diauromethyamin; Verbindungen des Goldmonoxyds mit Ammoniak und Methyamin; Knallgold . . . . .	486
Aurimidchlorid; Auridiamin . . . . .	487
Verhalten von Goldchlorid und Goldoxyd gegen Methyamin; höhere Oxydationsstufen des Goldes . . . . .	488
Platinsalze . . . . .	489
Ammoniumiridiumchlorid . . . . .	490
Kalium- und Natriumplatincyannür . . . . .	491
Halogenadditionsproducte des Kaliumplatincyannürs . . . . .	492
Complexe Platinverbindungen . . . . .	493
Platinsilicium . . . . .	494
Rhodiumammoniakverbindungen: Roseorhodiumsalze . . . . .	495 bis 497
Nitratopurpureorhodiumsalze . . . . .	498
Xanthorhodiumsalze . . . . .	499 bis 501
Verbindungen des Rhodiumsesquichlorids mit Mono-, Di- und Trimethyamin . . . . .	502

## Organische Chemie.

### Allgemeines:

Mikrophysikalische Untersuchungen . . . . .	503,
Oxydationsvorgänge durch das Licht; intramolekulare Wasserabspaltung; Halogenüberträger . . . . .	
Chlorüberträger; Wirkung des Aluminiumchlorids . . . . .	
Synthesen mittelst Aluminiumchlorid . . . . .	507,
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid (Acetylaceton) .	
Einführung der Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe; Flüchtigkeit der Methylverbindungen . . . . .	
Einwirkung von Benzoylsuperoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe; Bildung von Aminen . . . . .	
Reaction auf Hydroxylverbindungen . . . . .	

### Cyanverbindungen und Verwandtes:

Ferrocyanwasserstoffsäure Salze . . . . .	
Ferrocyanammoniumcalcium; Cyanbromid; Cyanur . . . . .	
Cyanursäuren . . . . .	
Neue Cyanursäureäther . . . . .	
Dimethylcyanursäure . . . . .	
Dimethylisocyanursäure; Amidocyanursäure-Dimethyläther . . . . .	
Triäthylcyanurat; Isotriäthylcyanurat; Diäthylcyanursäure . . . . .	
Diäthylisocyanursäure; Amidocyanursäure; Diamidocyanursäureäther .	
Bildung von Thiammelin und Melanurensäure; chlorirtes Methylisocyanurat . . . . .	
Verbindung von Trimethylisocyanurat mit Quecksilberchlorid; Constitution der Dialkylisocyanursäuren; asymmetrisches Triäthylcyanurat . . . . .	
Trithiocyanursäure und Derivate . . . . .	
Cyanurdisulfid; Cyanurtrithioglycolsäure (Rhodanuressigsäure) . . . .	
Dithiocyanursäure; Oxycyanurdisulfid; Cyamelid (Isocyanursäure) . .	
Alkylcyanurate; Verhalten von Cyanurchlorid gegen Natriumacetat, -formiat, -benzoat und Benzamid . . . . .	
Cyanursäureäthyläther; Melanurensäure . . . . .	
Derivate der Melanurensäure . . . . .	
Darstellung von Knallquecksilber, Aufbewahrung von Hydroxylaminchlorhydrat . . . . .	
Knallquecksilber; Carbylamin; aromatische Cyanate . . . . .	
Verhalten von Aminen gegen Phenylcyanat . . . . .	
Zersetzung von Rhodaninsäure: Thioglycolsäure und Derivate . . . .	
Derivate der Rhodaninsäure . . . . .	
Methylrhodaninsäure; Dinitrosulfocyanbenzol . . . . .	

### Nitrile, Cyanamid und Verwandtes:

Jod- und Bromacetonitril; Flüchtigkeit der sauerstoffhaltigen Nitrile .	3
Polymeres Trichloracetonitril . . . . .	5
Derivate des Paratrichloracetonitrils (Kyanidine) . . . . .	5

	Seite
Kyanidine; Malonitril . . . . .	537
Flüchtigkeit der Dinitrile; Propionitril; Einwirkung von Hydroxylamin auf Capronitril . . . . .	538
Capramidoximderivate . . . . .	539
Verhalten von Zimmtaldehydcyanhydrin gegen Hydroxylaminchlor- hydrat . . . . .	540
Cyancampher; Melamin, Melam, Melem . . . . .	541
Normale Melamine . . . . .	542
Ammelin, Thioammelin; Ammelid, Thioammelid . . . . .	543
Naphtylamidirte Cyanurchloride; Darstellung von Cyanurchlorid . . .	544
Substituirte Cyanurchloride . . . . .	545
<b>Urethane, Harnstoffe, Thioharnstoffe und Verwandtes:</b>	
Zersetzung der Urethane . . . . .	545
Spaltung der Urethane durch alkoholisches Kali, Oxydation von Phenylsulfurethan . . . . .	546
Verhalten von Ammoniumcarbamat gegen Natriumhypochlorid, von Harnstoff, Harnsäure und Ammoniumsulfat gegen salpetrige Säure	547
Phenolharnstoff; Zersetzung von Diphenyl- und Di-o-tolylharnstoff; Verhalten von Harnstoff gegen alkoholisches Kali . . . . .	548
Verhalten substituierter Harnstoffe gegen Acetessigäther . . . . .	549
Substituirte Carbanilidsäureäther . . . . .	550
Glycoluril (Acetylenharnstoff); Verhalten von Guanidin gegen Diketone	551
Benzylmonoguanyl; Darstellung von Phenanthren; $\alpha$ -Triphenylguanidin	552
Substituirte Carbamincyamide . . . . .	553
Thiobiurete; Aethylglycocycamidin . . . . .	554
Aromatische Carbodiimide (Harnstoff- und Guanidinderivate) . . . .	555
Diphenyl-p- und Phenyl-di-o-tolylguanidin; Schwefelharnstoffderivate .	556
Dischwefelharnstoffdijodid; Sulfocarbanilid; Einwirkung von Methyl- jodid auf Dibenzylthioharnstoff . . . . .	557
Benzylimidobenzylcarbaminthioalkyle; Verhalten der Senföle und des Thioaminamins gegen zweibasische Säuren und deren Anhydride . .	558
Phenylselenenöl; Phenylselenharnstoffe; Verbindungen des Selenharn- stoffs . . . . .	559
Oxytriselenharnstoff; Cyantriselen; Selencyansäure; Cyanmonoselen . .	560
Selenharnstoffchlorhydrat; Selenstickstoff . . . . .	561
<b>Harnsäure und Abkömmlinge:</b>	
Ueberführung von Alloxan in Tetrachlorpyrimidin . . . . .	561
Dibromoxymethyluracil und Derivate . . . . .	562
Barbitursäure und Derivate . . . . .	563
Thioharnstoff gegen Acetessigäther: Thiomethyluracil . . . . .	564
Salze und Derivate des Thiomethyluracils . . . . .	565
Nitroderivate des Methyluracils . . . . .	566
Nitrouracilcarbonsäure und Derivate . . . . .	567
Methyluracil gegen Salpetersäure ( $C_5H_2N_4O_6$ ) . . . . .	568
Reaction auf Guanin . . . . .	569

**Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:**

Höhere Normalparaffine . . . . .	569,	5
Zersetzung flüssiger Paraffine bei hoher Temperatur . . . . .		5
Zersetzung von Hexan, Isohexan und Pentan . . . . .		5
Wirkung der Wärme (Rothgluth) auf Aethylen . . . . .		5
Zersetzung des Aethylens durch Wärme . . . . .		5
Iso- und Pseudobutylene . . . . .		5
Trimethyläthylen; Isopropylacetylen; Pyrrolylen . . . . .		5
Pyrrol aus Pyrrolylen; Piperylen . . . . .		5
Diallyl; Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ . . . . .		5

**Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:**

Constitution des Benzols . . . . .		5
Beziehungen des Succinylobernsteinsäureesters zum Dioxyterephthal- säureester (Constitution des Benzols) . . . . .		5
Identität von m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin mit m-Mononitro-m-brom- p-toluidin (Constitution des Benzols) . . . . .		5
Constitution des Benzols (Ueberführung von substituirtem Benzol in Hexamethylen) . . . . .		5
Constitution des Benzols (Sechseckformeln) . . . . .		5
Hydrophthalsäuren (Constitution des Benzols) . . . . .		5
Substituirte Hydrophthalsäuren (Constitution des Benzols) . . . . .		5
Octaëdrische (sphärische) Constitution des Benzols . . . . .		5
Aromatische Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls . . . . .		5
Heptanaphten; Abspaltung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus ihren Sulfosäuren . . . . .		5
Verhalten organischer Verbindungen gegen die Haloïdsalze des Alu- miniums . . . . .		5
Entfernung von Thiophen aus Benzol; Oxydation von Benzol, von iso- meren Toluolderivaten . . . . .		5
Oxydation mehrfach alkylirter Benzolderivate: Cymolsulfosäure, m-Xylolsulfamid . . . . .		5
Oxydation von Benzolderivaten: p-Xylolsulfosäure und -sulfamid, Cymol . . . . .		5
Oxydation von Mononitromesitylen . . . . .		5
Oxydation von o-Dialkylbenzolen . . . . .		5
o-Aethyltoluol und Derivate . . . . .		5
Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheeröl . . . . .		5
Hemellithol und Derivate . . . . .		5
Hemellithsäure (und Derivate) aus Hemellithol; Aethylxylol . . . . .		5
Aethyl-m- und -p-Xylol; Umwandlungen des Durols . . . . .		5
Durol; Hexamethylbenzol; Pseudocumol; Prehnitol . . . . .		5
Pentamethylbenzol; Oxydation von Cymol . . . . .		6
Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cymol- und Cumin- verbindungen . . . . .	601,	6
Propylhydrocarbostyryl aus Cumenylacrylsäure . . . . .		6
Umlagerungen bei Cumin- und Cymolderivaten . . . . .		6
Bildung von Isopropyl- aus (Normal-) Propylderivaten . . . . .		6

Octylbenzol und Derivate (Brom- und Chloroctylbenzol, Octylbenzolsulfosäure) . . . . .	606
Octylbenzolderivate (Jod-, Mono- und Dinitrooctylbenzol) . . . . .	607
Hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe und Ketone: Hexa- und Octadecylbenzol . . . . .	608
Pentadecyl- und Hexylphenylketon . . . . .	609
Di- und Monophenylheptan; Isomerisation des Terpentinsöls . . . . .	610
Linksdrehendes Terpilen; Verhalten des Terpentinsöls gegen Eisessig . . . . .	611
Verhalten der Terpene gegen Pikrinsäure . . . . .	612
Phellandren; Verhalten des Terpentinsöls gegen salpetrige Säure . . . . .	613
Stilben; Triphenylmethan . . . . .	614
Diphenyl-m-xylylmethan . . . . .	615
Oxydationsproducte aus Diphenyl-m-xylylmethan (isomeres Methyl-diphenylphthalid, Methyltriphenylmethancarbonsäure) . . . . .	616
Oxydation von Diphenyl-m-xylylmethan: Diphenylphthalidmono- und Triphenylmethandicarbonsäure . . . . .	617
Diphenyl-o-xylylmethan . . . . .	618
Oxydation des Diphenyl-o-xylylmethans . . . . .	619
Kohlenwasserstoffe aus Benzylchlorid; Fluoren . . . . .	620
Diphenyldiphenylmethan; Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Bildung von Naphtalinderivaten; Pyrenchinon . . . . .	621
Pyrensäure aus Pyren . . . . .	622
Pyrenketon, Naphtalintetracarbonsäure aus Pyren . . . . .	623
Naphtalsäure aus Pyren . . . . .	624
<b>Halogenverbindungen der Fettreihe:</b>	
Relative Beständigkeit von Alkylbromiden . . . . .	625
Verhalten von Isopropyljodid gegen Brom und Chlor, von Isopropylbromid gegen Chlor . . . . .	626
Verhalten von Methylenchlorür und Chloroform gegen Wasser und Ammoniak . . . . .	627
Zersetzung des Chloroforms durch Hitze; Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Aethylenchlorür . . . . .	628
Polymerisation von Monobromacetylen . . . . .	629
<b>Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:</b>	
Zweites Benzolhexachlorid . . . . .	629
Zweites Monobrombenzol; viertes Monobromphenol . . . . .	630
Zersetzung der Brombenzole durch Natriummethylat . . . . .	631
Verhalten mehrfach gebromter Benzole gegen Natrium . . . . .	632
Bromsubstitutionsderivate aus m-Kresol und m-Oxybenzoesäure, aus o- und p-Oxybenzaldehyd . . . . .	633
Bromsubstitutionsproducte aus o- und p-Kresol (thermochemische Untersuchungen aromatischer Bromsubstitutionsproducte) . . . . .	634
Aromatische Jodidchloride . . . . .	635
Tri- und Monochlortoluole . . . . .	636
Dichlortoluole . . . . .	637
Derivate der Dichlortoluole . . . . .	638
Allgemeines über die Chlorirung des Toluols . . . . .	639



Chlorbrom-p-xylol; Chlorirung von o-Xylol . . . . .	1
Chlorirung von m- und p-Xylol . . . . .	
Chlorirung von Durool und Hexamethylbenzol . . . . .	
Bromirung von Mesitylen . . . . .	
Bromirung von Pseudocumol; Phenylpropylchloride (Monochlorpropylbenzole) . . . . .	
Darstellung von Phenylpropylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen . . . . .	
Phenylpropylendibromid; Oxydation von Monochlorcymol aus Thymol	
Oxydation von Monobromcymol aus Thymol . . . . .	647,
Stabilität der Terpenmonohydrochloride; $\alpha$ -Monojodnaphtalin . . . .	
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf $\alpha$ -Monobromnaphtalin . . . .	
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf $\alpha$ -Monochlor- und $\alpha$ -Monojodnaphtalin; Dichlornaphtaline . . . . .	
$\alpha$ -Dichlornaphtalin und Derivate . . . . .	
Eigenschaften und Verhalten von $\delta$ -Dichlornaphtalin . . . . .	
Oxydation und Derivate von $\delta$ -Dichlornaphtalin . . . . .	
Tetrachlordinaphtylnaphtalin; Dinaphtylnaphtalin . . . . .	
Brom- und Chlorderivate des Naphtalins . . . . .	
Chlor- und Bromderivate des Anthracens . . . . .	
Tetrachloranthracen und Oxydation . . . . .	
Nitroverbindungen der Fettreihe:	
Verhalten des Nitroäthans gegen Alkalien . . . . .	
Constitution des Nitroäthans und der Aethylnitrosäure . . . . .	
Nitroverbindungen der aromatischen Reihe:	
Verhalten von Nitrobenzol gegen Alkohol im Sonnenlicht . . . . .	
Partielle Amidirung mehrfach nitrierter Benzolderivate . . . . .	
Verhalten von p- und o-Mononitrotoluol gegen Chromylchlorid . . . .	
Chlornitrotoluole und Chlortoluidine . . . . .	
p-Monochlor-o- und -m-nitrotoluol, -p-Monochlor-o- und -m-toluidin . .	
o-Monochlor-nitrotoluol und -toluidin, Mononitrobenzylchloride; Verhalten von o-Mononitrobenzylchlorid gegen Cyankalium . . . . .	
o-Nitrobenzylcyanid und Dinitromonocyandibenzyl . . . . .	
Phenylnitromethan und Derivate . . . . .	
Nitro-p-xylol und Derivate . . . . .	
Reduction von Trinitropseudocumol . . . . .	
Diphenylacetoxim (Isonitrosoverbindungen); o-Dinitrostilben . . . .	
p-Dinitrostilben . . . . .	
Derivate des p-Dinitrostilbens . . . . .	
Nitrirungsproducte aus unsymmetrischem Diphenyläthan . . . 673 bis	
Festes Nitrirungsproduct aus Cymol . . . . .	
$\alpha$ - und $\beta$ -Mononitro- $\alpha$ -acetnaphtalid . . . . .	
$\beta$ -Mononitro- $\alpha$ -acetnaphtalid; $\alpha$ -Mononitro- $\beta$ -acetnaphtalid . . . .	
$\beta$ -Mononitronaphtalin; Dinitrosonaphtalin . . . . .	
Nitroacetnaphtalide und Derivate . . . . .	

## Amine der Fettreihe:

	Seite
Einführung der Amidogruppe mittelst Natriumamid; neue Darstellungsweise der primären Amine . . . . .	681
Aethylamin aus Aethylidenhydrazin; Isopropylamin aus Acetonphenylhydrazin . . . . .	682
Pentylamin und Derivate; Oenanthylamin . . . . .	683
Benzylamin; neues Phenyläthylamin . . . . .	684
Phenyl(normal)propylamin und Derivate . . . . .	685
Einwirkung der Wärme auf die salpetersauren Salze der Amine der Fettreihe . . . . .	686
Pyrogene Zersetzung der Amine der Fettreihe . . . . .	687
Einwirkung von Oxymethylen auf Amine; Constitution der Aldehydine . . . . .	688
Alkylendiamine . . . . .	689
Cholinartige Verbindungen: Koprinchlorid . . . . .	690
Sepinchlorid . . . . .	691
Apocsepinchlorid . . . . .	692
Einwirkung der Alkylchloride auf Ammoniak und die Methylamine . . . . .	693
Reactionen des Dipropylamins mit Metallsalzen . . . . .	694
Normale Propylamine . . . . .	695
Harnstoffe des Trimethylen- und Aethylendiamins . . . . .	696
Trimethylendiurethan und -dicarbamid . . . . .	697
Einwirkung der Halogene auf Salze des Tetramethylammoniums . . . . .	698
Tetramethylammoniumdi- und -trichlorjodid . . . . .	699
Tetramethylammonium-Chlorbromadditionsproducte; Tetraäthylphosphoniumjodid gegen Brom . . . . .	700
Tetra- und Pentamethylendiamin . . . . .	701
Reduction von Cyanüren zu Aminen . . . . .	702
Identität des Pentamethylendiamins mit Cadaverin; Trimethylpropylammoniumjodid . . . . .	703
Verbindungen von Hexamethylenamin mit Alkyljodiden . . . . .	704
Hexamethylenaminmethyljodid . . . . .	705
Hexamethylenaminäthyljodid; Dihexamethylenaminmethylenjodid . . . . .	706
Glucosamin . . . . .	707
Reduction von Phenylglucosazon . . . . .	708
Isoglucosamin . . . . .	709
Verhalten und Salze von Isoglucosamin . . . . .	710
Krystallform des oxalsauren Glyoxalisoamylins; Diacetonamin . . . . .	711
Dioxytrimethylpyrrolin (Amidotrimethylbutyllactinsäureanhydrid) aus Diacetonamin . . . . .	712
Oxytrimethylpyrrolin aus Diacetonamin . . . . .	713
Trimethylpyrrolidin; Krystallform des sauren oxalsauren Triacetondiamins . . . . .	714
Pyrrolreihe: Nomenclatur, Nitroderivate . . . . .	715
Pyrrolderivate aus Acetonylacetone und Acetophenonacetessigäther . . . . .	716
N-Trimethylen- $\alpha$ - und N-p-Diphenylen- $\alpha$ -tetramethyldipyrrol . . . . .	717
N-Aethylen- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol- $\beta$ -dicarbonsäure; N-Essigsäure- $\alpha$ -Methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure . . . . .	718

	Seite
N-m-Phenylen- und N-p-Diphenylen- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol- $\beta$ -dicarbonsäure; N-m-Benzoësäure- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure . . . . .	719
Constitution des Pyrrols . . . . .	720
Pyrrolkalium; Pyrrol aus Tetrajodpyrrol . . . . .	721
Pyrrol aus Furfuran; Pyridin aus Pyrrol . . . . .	722
Beziehungen zwischen Pyrrol und Indolderivaten; Krystallform des Carbo- nylpyrrols und Pyrrolcarbamids; Constitution von Pyrrolderivaten . . . . .	723
Pyrroldidderivate: Pyrrolketondicarbonsäure . . . . .	724
Carbopyrrylglyoxylsäure . . . . .	725
Constitution von Pyrrolderivaten . . . . .	726
Condensationsproducte des Pyrrols mit Aceton und Alloxan . . . . .	727
Pyrrolalloxan . . . . .	728
Pyrrolalloxan, Homologes und Zersetzung . . . . .	729
Pyrrolalloxan, Zersetzung und Constitution . . . . .	730
Verhalten des Pyrrols, seiner Homologen und Derivate gegen Diazo- verbindungen . . . . .	731
Pyrroldisazoverbindungen . . . . .	732
Pyrroldisazo- und Pyrrolazoverbindungen . . . . .	733
Azofarbstoffe aus Aethylpyrrol . . . . .	735
Verhalten von $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyrrol gegen Diazobenzolchlorid . . . . .	736
Verhalten der Methylpyrrole gegen Acetanhydrid . . . . .	737
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Methylpyrrole . . . . .	738, 739
Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol . . . . .	740
C-Aethylpyrrol aus Pyrrol und Paraldehyd . . . . .	741
Acetylderivate des C-Aethylpyrrols . . . . .	742
Einwirkung von Acetanhydrid auf C-Dimethylpyrrol . . . . .	743
Verhalten von C-Aethyl- und C-Dimethylpyrrol gegen concentrirte Salzsäure . . . . .	744
Einwirkung concentrirter Salzsäure auf die Monomethylpyrrole; Reduc- tion von C-Acetylpyrrol . . . . .	745
Pyrrylmethylpinakon; Untersuchung einiger Pyridinbasen . . . . .	746
Krystallform des Chloroplatinats des Pyridins; Verhalten des letzteren gegen Chlor . . . . .	747
Verhalten des Pyridins gegen Chlor . . . . .	748
Pyridinderivate aus Acetondicarbonsäure-Aethyläther: $\beta$ -Oxyglutamin- säure-Aethyläther . . . . .	749
Glutazin . . . . .	750
Salze des Glutazins . . . . .	751
Verhalten, Acetylderivate des Glutazins . . . . .	752
( $\alpha$ , $\alpha$ , $\gamma$ )-Trioxypyridin aus Glutazin . . . . .	753
Trioxypyridin-Monoxim . . . . .	754
Trioxypyridinanhydrid . . . . .	755
Salze und Verhalten des Trioxypyridinanhydrids . . . . .	756
Chloramidopyridinderivate aus Glutazin . . . . .	757
Dichlordioxy-, Trichlor- und Trichloroxyamidopyridin . . . . .	758
Tetra- und Dichloramidopyridin . . . . .	759
Dichlordiäthoxy- und Dichloroxyäthoxyamidopyridin . . . . .	760
Ammoniumderivate von Säureäthern des Nicotins . . . . .	761
Ammoniumderivate von Säureäthern des Collidins, Picolins und Lepidins . . . . .	762

	Seite
Oxydation symmetrischer Trialkylpyridine . . . . .	763
Oxydation des symmetrischen Collidins . . . . .	764
Oxydation des symmetrischen Parvolins . . . . .	765
Oxydation von $\beta$ -Collidin: Picolindicarbonsäure . . . . .	766
Verhalten von Pyridin gegen Acetylchlorid . . . . .	767
1-Oxypyridin . . . . .	768
Krystallform von Dioxypyridinäthern; $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin . . . . .	769
Salze des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins . . . . .	770
$\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure; drittes Lutidin . . . . .	771
Synthese von Oxyäthyllutidin . . . . .	772
Pyridincondensation . . . . .	773
<b>Amine der aromatischen Reihe:</b>	
Substituirte aromatische Chlorstickstoffe . . . . .	774
Chlorstickstoffe aus Succinimid und Benzamid . . . . .	775
Aromatische Amine aus Sulfosäuren . . . . .	776
Erkennung und Trennung aromatischer Amine . . . . .	777
Verhalten von Fettbasen gegen Citraconsäure; Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden . . . . .	778
Einwirkung von p-Monochlorbenzaldehyd auf secundäre, aromatische Amine . . . . .	779
Diäthylanilin und Diphenylamin gegen p-Monochlorbenzaldehyd . . . . .	780
Diäthylanilin gegen p-Mononitrobenzaldehyd; aromatische Nitrosoamine . . . . .	781
Aromatische Nitrosoamine (Nitrosoaniline) . . . . .	782
Nitrosoamine; aromatische Diamine gegen Acetessigäther . . . . .	783
Basen aus Aldoximen; Condensationsproducte aus Carbodiimiden und o-Diaminen . . . . .	784
Carbo-o-toluylendiphenyl- und -di-p-tolyltetraamin . . . . .	785
Amidinderivate . . . . .	786
Amidinderivate aus Aethenyldiphenyldiamin . . . . .	787
Bildung von Amidinen aus aromatischen Diaminen . . . . .	788
Derivate des o-Benzylendiamins . . . . .	789
Amidine aus Benzylendiamin . . . . .	790, 791
Reduction von o- und p-Mononitrobenzylchlorid . . . . .	792
Einwirkung von Imidokohlensäureäther auf aromatische o-Amidover- bindungen . . . . .	793
Oxymethenylphenylderivate aus o-Amidoverbindungen . . . . .	794
Aethoxymethenyldianthranilsäure; Anilin gegen Orcin . . . . .	795
Phenyl-m-oxytolylamin aus Orcin . . . . .	796
Diphenyl-m-toluylendiamin aus Orcin . . . . .	797
Diphenyl-m-toluylendiaminderivate . . . . .	798
o- und p-Mononitroanilin aus o- und p-Mononitrophenol . . . . .	799
p-Formonitroanilid; Halogenderivate des Oxanilids . . . . .	800
m-Dichlor-, p-Monobromoxanilsäure . . . . .	801
p-Monojodoxanilsäure; Isobutyranilid . . . . .	802
Einwirkung von Cyankalium auf asymmetrisches Dinitroanilin . . . . .	803
Einwirkung von Fluorsilicium auf aromatische Basen, von Phosphor- säure auf Anilin und seine Homologen . . . . .	804
Trennung des Anilins von seinen Homologen . . . . .	805

Trennung der Toluidine . . . . .	..
Verbindungen aus Perchlormethylmercaptan und Anilin sowie Toluidinen . . . . .	..
Verhalten von Nitroacetaniliden und -naphtaliden gegen Alkali . . .	..
Löslichkeit von Nitroacetaniliden und Homologen in Kalilauge . . .	..
Löslichkeit von Nitroacetnaphtaliden in Kalilauge . . . . .	..
Entstehung von Anilin und Diphenylamin aus Benzolphenol . . . . .	..
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf m-Phenylendiamin . . . . .	..
Ein- und zweifach alkylirte m-Diamine . . . . .	..
Monoäthyl-m-phenylendiamin und Monoäthylchrysoidin . . . . .	..
Monomethyl-m-phenylendiamin und Monomethylchrysoidin . . . . .	..
Monoäthyl-m-toluyldiamin und Diäthyl-m-phenylendiamin . . . . .	..
Entalkylierung tertiärer aromatischer Amine . . . . .	..
Condensation tertiärer aromatischer Amine mit Chloralhydrat . . . .	..
Einwirkung von Chloralhydrat auf Diäthylanilin . . . . .	..
Methyläthylpropylaniliniumjodid . . . . .	..
Aethylpropylanilin und Derivate . . . . .	..
Nitrirung von Mono- und Dimethylanilin . . . . .	..
Isodinitrodimethylanilin; Trinitromethylanilin . . . . .	..
Vermeintliches Isodinitrodimethylanilin . . . . .	..
Nitrirung von Tetramethylbenzidin . . . . .	..
Einwirkung concentrirter Salzsäure auf p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat . . . . .	..
Dimethyl-p-phenylendiamin und Derivate . . . . .	..
m-Mononitrodimethyl- und -diäthylanilin . . . . .	..
Dimethyl- und Diäthyl-m-phenylendiamin; m-Mononitrodimethylanilin	..
Methylierung von m-Mononitroanilin . . . . .	..
Trimethyl-m-nitrophenylammoniumsalze . . . . .	..
m-Mononitrodimethylanilin und Derivate . . . . .	..
Dithiodimethylanilin . . . . .	..
Dioxydimethylanilin . . . . .	..
Dimethylamidothiophenol; p-Mononitroäthylanilin . . . . .	..
Aethyl-p-phenylendiamin; Nitrosodipropylanilin . . . . .	..
Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins; Dipropylphenylendiamin . . .	..
Einwirkung von o-Toluidin auf Hydrochinon und Resorcin . . . . .	..
p-Oxyphenyl-o-tolylamin und Derivate . . . . .	..
Di-o-tolyl-p-phenylendiamin aus o-Toluidin . . . . .	..
Derivate des Di-o-tolyl-p-phenylendiamins . . . . .	..
m-Oxyphenyl-o-tolylamin . . . . .	..
Citronensäurederivate des p-Toluidins . . . . .	..
Citro-p-toluidsäure; Melamine der Toluidine . . . . .	..
Acetyl-o-toluyldiamin . . . . .	..
Acetylazimidotoluol und Azimidotoluol; Anhydrobasen . . . . .	..
Anhydrobasen aus Dinitroacettoluid . . . . .	..
Aethenyltriamidotoluol und Derivate . . . . .	..
Mononitroäthenyltoluyldiamin . . . . .	..
Aethyl-o-toluidine; Verhalten des Glycocols gegen Aldehyde; amidirtes Benzylamin . . . . .	..
Amidobenzylamin aus p-Mononitrobenzylacetamid . . . . .	..

	Seite
p-Monoamidobenzylamin und Derivate . . . . .	852
Benzylamin und Phenyläthylamin; o-Xylidine . . . . .	853
Harnstoffe des Phenyläthylamins . . . . .	854
Phenyläthylsulfocarbaminsäure, -senfö, -allophansäure-Aethyläther . . . . .	855
Trimethyldiäthylamidobenzol . . . . .	856
Verhalten von Diketonen gegen Hydroxylamin . . . . .	857
Acetoxime aus Terephthalo- und Isophthalophenon . . . . .	858
Acetoxim aus Diacetbernsteinsäureäther; Terephthalyläthyl . . . . .	859
Benzylderivate des Hydroxylamins . . . . .	860
Verhalten von Dibenzylhydroxylamin gegen Acetyl- und Benzoylchlorid, gegen Jodmethyl . . . . .	861
Tribenzylhydroxylamin; angebliches Benzylbenzenylamin . . . . .	862
Dibenzylamin; Tribenzylamin und Salze . . . . .	863
Dibenzylhydroxylaminäther (Anhydrid) . . . . .	864
Salpetrigsäure-Dibenzylhydroxylaminäther; Camphylamin . . . . .	865
Salze des Camphylamins; Camphylcarbaminsäure . . . . .	866
Benzoylcamphylamin; Camphylphenylthioharnstoff; Camphyldithio- carbaminsäure . . . . .	867
Camphylsenfö; $\beta$ -Naphtylaminderivate . . . . .	868
Krystallform von $\delta$ -Menonitroacetnaphthalid und $\gamma$ -Mononitronaphtyl- amin; Dinitro- $\alpha$ -naphtylamin . . . . .	869
Dinitro- $\alpha$ -naphtylamin aus Dinitro- $\alpha$ -Naphtol . . . . .	870
Verhalten von $\alpha$ - $\beta$ -o-Naphtylendiamin gegen Allyl- und Phenylsenfö . . . . .	871
Farbbasen aus Furfurol . . . . .	872
Verhalten der Pyroschleimsäure und ihrer Derivate gegen Anilin und Furfuranderivate . . . . .	873
Constitution der Furfuran (Furan-) farbstoffe; Furfuralkohol . . . . .	874
Verhalten von Furfurol gegen Phosphorpentachlorid; Isobenzidin . . . . .	875
Isobenzidin und Derivate . . . . .	876
Di-o-diamidodiphenylamin . . . . .	877
Oxydation von Diphenylamin . . . . .	878
Diphenylazophenylen; neues Diphenylphenylendiamin . . . . .	879
Neue Synthese des Thiodiphenylamins; Triphenylaminderivate . . . . .	880
Triamidotriphenylamin und Derivate . . . . .	881
Reduction des Hydrobenzamins; Umwandlung des $\beta$ -Dinaphtylamins in $\beta$ -Naphtylamin und Naphtol . . . . .	882
Thio- $\beta$ -dinaphtylamin . . . . .	883
Salze und Derivate des Thio- $\beta$ -dinaphtylamins . . . . .	884
Oxy- $\beta$ -dinaphtylamin; neues Diamidodinaphtyl . . . . .	885
Derivate des Diamidodinaphtyls . . . . .	886
Tribenzylamin, Verhalten gegen Natrium, Derivate . . . . .	887
Jodalkylderivate des Tribenzylamins . . . . .	888
Trinitrotribenzylamin; Methylviolettbasen . . . . .	889
Pentamethyltriamidophenylcarbinol . . . . .	890
Hexamethyltriamidophenylcarbinol . . . . .	891
Darstellung von Methylviolett . . . . .	892
Tetramethylthioanilin; Methylenblau; Darstellung des Acridins . . . . .	893
Bildung von Acridin; Hydroacridin; Acridinderivate . . . . .	894
Methyl- und Phenylacridin; $\beta$ -Naphthoacridin; Chinolinsynthese . . . . .	895

Constitution von Chinolinderivaten . . . . .	
Neue Chinolinbenzmonocarbonsäure . . . . .	
Salze der Chinolinbenzmonocarbonsäure . . . . .	
Chinolinbenzdicarbonsäure aus Amidoterephthalsäure . . . . .	
$\alpha$ - $\delta$ -Chinolinbenzdicarbonsäure und Salze . . . . .	
Chinolinderivate (Imidchloride) . . . . .	
Benzoyl-p-, o- und m-toluididimidchlorid . . . . .	
Benzoyl- $\beta$ - und - $\alpha$ -naphtylaminimidchlorid . . . . .	
p-, o- und m-Tolyl-, $\beta$ - und $\alpha$ -Naphtylbenzenylmalonsäureäther . . .	
Toluchinolinderivate aus Benzoyltoluididimidchlorid . . . . .	
$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyl- $\gamma$ -oxy-p-toluchinolin . . . . .	
p-Phenylendiimidobuttersäure; Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate . . . . .	
Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin und substituierte Chinoline . . . . .	
Neues Monobromchinolin . . . . .	
Salze und Derivate des neuen Monobromchinolins . . . . .	
$\gamma$ -Monobromchinolin; Monojodchinolin . . . . .	
Salze des Monojodchinolins . . . . .	
Monojod-o-methylchinolin . . . . .	
Derivate des B 1-Oxychinolins . . . . .	
Methoxyhydromethylchinolin und Derivate . . . . .	
Aethoxyhydroäthylchinolin und Derivate . . . . .	
Acetoxyhydroäthylchinolin; Oxyhydroäthylchinolin . . . . .	
Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin; Isochinolin . . . . .	
Synthese des Isochinolins . . . . .	
Derivate des Isochinolins . . . . .	
(3)-Phenyl-(1,4)-dichlorisochinolin und Derivate . . . . .	
(1,3)-Oxychlorisochinolin und Derivate . . . . .	
Isochinolin und Salze . . . . .	
Jodalkylverbindungen des Isochinolins . . . . .	
Tetrahydroisochinolin . . . . .	
Propylbromid- und Propyljodidchinolin . . . . .	
Propylchloridchinolin . . . . .	
Propylbromidchinolinhalogenverbindungen . . . . .	
Propyljodidchinolinhalogenverbindungen . . . . .	
Propylchloridchinolinhalogenverbindungen; Chinolin - p - sulfobenzol betaïn . . . . .	
Thallin (Tetrahydro-p-methyloxychinolin) . . . . .	
Reduction von Oxylepidin . . . . .	
Reduction von Methylepidon; $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin . . . . .	
Synthese von $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin . . . . .	
Salze des $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins . . . . .	
$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolinmonosulfosäure . . . . .	
Dimethyloxychinolin; Oxydation des $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins . . . . .	
$\alpha$ -Methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure; $\gamma$ -Methylchinolin . . . . .	
$\gamma$ -Phenylchinaldin und Salze . . . . .	
$\alpha$ - und $\gamma$ -Aethylchinolin . . . . .	
Salze und Reduction von $\alpha$ -Aethylchinolin . . . . .	

	Seite
Salze und Reduction von $\gamma$ -Aethylchinolin . . . . .	942
Tetramethylchinolin und Salze . . . . .	943
Derivate des $\alpha$ -Phenylchinolins . . . . .	944
Tetrahydro- $\alpha$ -phenylchinolin und Salze . . . . .	945
Synthese von Chinolinderivaten: $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -monocarbon- säure . . . . .	946
$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin und Derivate . . . . .	947
Py 3-Phenylchinaldinsäure . . . . .	948
Py 3-Phenylchinolin . . . . .	949
Py 3-Phenylchinaldin; Phenylchlorisochinolin . . . . .	950
(3)-Phenyl-(1)-Chlorisochinolin; (3,1,4)-Phenyloxynitroisochinolin und Derivate . . . . .	951
Chlorirung und Reduction von Nitroisobenzalptalimidin . . . . .	952
(3,1)-Phenyloxyäthylisochinolin; Phenylldihydrochinolylmethan . . . . .	953
Neue Reihe von Chinolinderivaten . . . . .	954
$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolin . . . . .	955
Salze des $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolins . . . . .	956
m-Mononitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin . . . . .	957
m-Monoamido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin . . . . .	958
Flavanilin; Diphenylchinolylmethan . . . . .	959
Constitution des $\alpha$ -Dichinolins . . . . .	960
Oxydation von (Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyl (Kyklothraustinsäure) . . . . .	961
Oxydation von Kyklothraustinsäure (Pyridanthrilsäure) . . . . .	962
$\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure; $\alpha$ -Oxynicotinsäure . . . . .	963
Constitution des (Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyls und seiner Derivate . . . . .	964
Verhalten des (Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyls gegen Schwefelsäure . . . . .	965
$\alpha$ -(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyl- $\alpha$ -monosulfosäure . . . . .	966
$\alpha$ -(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Monooxydichinolyl . . . . .	967
(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyl- $\alpha$ -disulfosäuren . . . . .	968
$\alpha$ -Dioxy-(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-dichinolyl und Salze . . . . .	969
(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyl- $\beta$ -disulfosäure; $\beta$ -Dioxy-(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-dichinolyl . . . . .	970
(Py $_{\alpha}$ -Py $_{\alpha}$ )-Dichinolyl: Gewinnung, Verbindung mit Tetrahydrochinolin . . . . .	971
$\beta$ -Dichinolylin: Eigenschaften, Verhalten gegen Schwefelsäure . . . . .	972
Oxydation von $\beta$ -Dichinolylin: ana- und m-Chinolinmonocarbonsäure, Pyridylchinolinmonocarbonsäure . . . . .	973
Pyridylchinolin: Salze, Constitution; Dichinolin . . . . .	974
Monoamidophenylchinolin . . . . .	975
Chinoxaline . . . . .	976
Oxytoluchinoxalin; Methyltoluchinoxalin . . . . .	977
Isatylentoluchinoxalin; Oxydihydrotoluchinoxalin . . . . .	978
p-Amidochinoxalin aus Triamidobenzol . . . . .	979
Constitution und Salze des p-Amidochinoxalins . . . . .	980
<b>Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine, Indigo:</b>	
Diazoverbindungen der Fettreihe . . . . .	981
Bildungsweisen der Diazoverbindungen der Fettreihe . . . . .	982
Unterscheidung der Diazoverbindungen der Fett- und aromatischen Reihe . . . . .	983
Bildungsweisen von Diazofettsäureestern . . . . .	984
Diazoverbindungen aus Glycocoll- und Asparaginsäureestern . . . . .	985



Darstellung von Diazoessigsäure-Aethyläther . . . . .	
Darstellung von Diazoessigsäureestern . . . . .	
Diazosuccinaminsäureester; Verhalten von Aldehydammoniak gegen salpetrige Säure . . . . .	
Zersetzungen der fetten Diazoverbindungen; Bestimmung des Diazostickstoffs . . . . .	
Verhalten von Diazoessigäther gegen Flußsäure und Jod . . . . .	
Verhalten von Diazosuccinaminsäureäther gegen Jod und Brom, von Diazoessigestern gegen Aldehyde (Ketonsäureester) . . . . .	
Verhalten von Diazoessigestern gegen Ketone und Kohlenwasserstoffe	
Einwirkung von Anilin auf Diazoessigsäure-Aethyläther . . . . .	
Verhalten von Diazoessigsäure-Methyläther gegen Anilin, von Diazoessigsäure-Aethyläther gegen Phenylhydrazin . . . . .	
Reduction der fetten Diazoverbindungen (Hydrazinverbindungen) . .	
$\alpha$ - und $\beta$ -Azinbernsteinsäure . . . . .	
Verhalten von Diazoessigsäure-Methyläther gegen Ammoniak; Ketine	
Constitution des Ketins und seiner Homologen . . . . .	
Bestimmung der Constitution von Azo- und Diazoverbindungen . .	
p-Dinitrodiazoamidobenzol . . . . .	1
Alkylderivate gemischter Diazoamidoverbindungen . . . . .	1
Zersetzung von Alkylderivaten gemischter Diazoamidoverbindungen	1
Isomere Dinitrodiazoamidobenzole und Derivate . . . . .	1
Benzylderivate der Dinitrodiazoamidobenzole . . . . .	1
Triazobenzol . . . . .	1
m-Diazobenzoessäureamid (Triazobenzoessäure) . . . . .	1
Didiazobenzolverbindungen . . . . .	1
m-Tetraazobenzol und Salze . . . . .	1
m-Tetraazonitrophenol; Diazotirung von p-Phenylendiamin . . . .	1
Diazo- und Azoderivate aus Diaminen . . . . .	1
p-Acetamido-o-azodimethylanilin . . . . .	1
p-Monoamidotoluol-o-azodimethylanilin; Toluol-o-azodimethylanilin-	
p-azophenol und -p-azo- $\beta$ -naphthol . . . . .	1
Diazoverbindungen aus o-Acet-m-toluyldiamin u. s. w. . . . .	1
Verhalten von Diazo- und Diazoamidoverbindungen . . . . .	1
Verbindungen von Diazoderivaten mit Aminen der Fettreihe . . . .	1
Spaltungen von Diazoamidoverbindungen; Benzol- und Toluol-p-diazo-	
piperidid . . . . .	1
Toluol-o-diazopiperidid; Mononitrobenzol-m-diazopiperidid u. s. w. .	1
Acet-p-toluidin-o-diazoverbindungen . . . . .	1
Vortheilhafte Darstellungsweisen von Azoverbindungen . . . . .	1
m-Mononitro- und m-Monochlorphenylazodimethylamidobenzol . . .	1
Azoverbindungen mit gemischten und substituirten Radicalen; Azo-	
farbstoffe aus aromatischen Diaminen . . . . .	1
Hydroazoine . . . . .	1
Nitro- und Bromderivate des Azobenzols . . . . .	1
Tri- und o-Mononitroazobenzol . . . . .	1
Asymmetrische Dinitroazobenzole . . . . .	1
Isomere Dinitroazo- und Monobromazobenzole . . . . .	1
Brom- und Nitroderivate von Azoverbindungen: Monobromazobenzole	1

	Seite
Mono-, Di- und Trinitroazobenzole . . . . .	1028
Constitution des Diazoamidobenzols . . . . .	1029
Einwirkung von Ozon auf Azobenzol; Derivate des p-Monochlorazo- benzols . . . . .	1030
p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure und Derivate . . . . .	1031
Darstellung von p-Monochlorazobenzol und dessen Monosulfosäure .	1032
Monochlor-p-hydroazobenzol; p-Cyanazobenzol . . . . .	1033
p-Azobenzolmonocarbonsäure; p-Dibrom-o-azoacetanilid . . . . .	1034
Verhalten von Hydroazobenzol gegen Benzaldehyd und Acetessigäther	1035
Verhalten von Hydroazobenzol gegen Acetessigäther . . . . .	1036
Verhalten von Hydroazobenzol gegen Acetondicarbonsäureäther . .	1037
Verhalten von m-Hydroazotoluol gegen Acetessig- und Acetondicar- bonsäureäther . . . . .	1038
Umwandlung von Diazo- in Monobrombenzoesäuren . . . . .	1039
Verhalten der p-Diazo-o-toluolmonosulfosäure gegen Alkohol . . . .	1040
p-Aethoxy-o-toluolsulfoamid . . . . .	1041
p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure; Monochlorazo-p-toluol . . . . .	1042
Azoderivate des m-Xylenols; Azocumol . . . . .	1043
Azo- und Hydroazocumol; Azopiansäure . . . . .	1044
Indigoderivat aus der sogenannten Azopiansäure . . . . .	1045
Tetramethoxylindigodicarbonsäure; Verhalten von Diazochloriden gegen Kupferbromür . . . . .	1046
$\beta$ -Naphtalindiazobromid-Kupferbromür . . . . .	1047
Diazotirung von $\beta$ -Amidoazonaphtalin . . . . .	1048
Hydroazoimidoverbindungen des $\beta$ -Naphtylamins . . . . .	1049
o- und p-Toluolhydroazoimidonaphtalin . . . . .	1050
o- und p-Oxybenzolhydroazoimidonaphtalin; Oxydation der Hydroazo- verbindungen . . . . .	1051
o- und p-Toluolazoimidonaphtalin und -naphtochinon . . . . .	1052
o-Amidoazo- und Hydroazoimidoverbindungen . . . . .	1053
o-Diazoazo-p-toluol und Salze . . . . .	1054
o-Diazoazo-p-toluolperbromid und -imid (Toluolazoimidotoluol) . . .	1055
Reduction der o-Diazoazo-p-toluolsalze . . . . .	1056
Constitution der o-Diazoazo-p-toluolsalze . . . . .	1057
Diazo- $\beta$ -naphtylaminderivate; Nitrirung von Benzolazo- $\beta$ -naphtol . .	1058
Benzol- und Toluolazonaphtole und isomere Hydrasinverbindungen .	1059
Benzolazo- $\alpha$ -naphtol; p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol und Derivate . . . . .	1060
o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol und Derivate; $\alpha$ -Naphtochinon-p-tolylhydrazid .	1061
$\alpha$ -Naphtochinon-o-tolylhydrazid; o-Toluolazo- $\beta$ -naphtol . . . . .	1062
$\beta$ -Naphtochinon-p- und -o-tolylhydrazid . . . . .	1063
Darstellung und Derivate von p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol . . . . .	1064
$\alpha$ -Naphtochinon-o-tolylhydrazid; Benzolazo- $\alpha$ -naphtol . . . . .	1065
$\alpha$ - und $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid; Darstellung von Phenazin . .	1066
Pyrogene Bildung von Phenazin . . . . .	1067
Phenazin aus Toluylenroth . . . . .	1068
Dimethylamidomethylphenazin und -hydrophenazin . . . . .	1069
Amidomethylindoamin; Diamidomethylphenazin . . . . .	1070
Diazotirung des „einfachsten Toluylenroths“ . . . . .	1071
Brenzcatechin-o-toluylendiamin . . . . .	1072

	8
Methylphenazin; Diphenanthrilenazotid . . . . .	1
Hydrazine: Phenyl- und Methylphenylhydrazin . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Natrium . . . . .	1
Phenylhydrazinnatrium; Nitrierung von Phenylhydrazin . . . . .	1
Mononitrophenylhydrazin aus Mononitrophenyloitraconazid . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Cyan; Benzophenon-, Benzoyl- und Benzilphenylhydrazin . . . . .	1
Glyoxaldi-, Mononitrobenzyliden- und Phtalylphenylhydrazin . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Monobromacetophenon, gegen organische Säuren . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Anhydride organischer Säuren . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Amidobenzoësäure . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Säureamide und Carbamid . . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Phtalsäureanhydrid, Nitro- anilin u. s. w. . . . .	1
Verhalten von Phenylhydrazin gegen Oxyimido- (Isonitroso-) Verbin- dungen und Säureamide . . . . .	1
Formyl-, Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin . . . . .	1
Phtalylphenylhydrazin; Derivate des Dicyanphenylhydrazins . . . . .	1
Neue Carbonsäure aus Dicyanphenylhydrazin . . . . .	1
Phenylmethylcyantriazol und Derivate . . . . .	1
$\alpha$ -Naphtylhydrazin und Derivate . . . . .	1
Benzyliden- und Aceton- $\alpha$ -naphtylhydrazin . . . . .	1
$\beta$ -Naphtylhydrazin und Derivate; Reduction der Aldoxime und Acet- oxime . . . . .	1
Amidoxime und Azoxime . . . . .	1
Dibenzenylamidoximäthylenäther; Uramidoxime . . . . .	1
Benzenylamidoximcarbonsäuren; Phtalimid- und Capramidoxim . . . . .	1
Krystallform von Benzenylamidoxim und Benzenylamidoximbenzyl- äther . . . . .	1
Bildungsweise der Amidoxime; Umwandlungsproducte von Benzenyl- amidoxim . . . . .	1
Benzenyläthylimidoximcarbonyl; Dibenzenylamidoximäthylenäther . . . . .	1
Benzenyluramidoxim; Benzenylazoxime . . . . .	1
Benzenylanilidoxim aus Thiobenzanilid . . . . .	11
Derivate des Benzenylanilidoxims . . . . .	11
p-Homobenzenylamidoxim und Derivate . . . . .	11
p-Homobenzenylamidoximäther; Benzoyl-p-phomobenzenylamidoxim . . . . .	11
Phenylallenylamidoxim . . . . .	11
Derivate des Phenylallenylamidoxims . . . . .	11
Caproamidoxim; Benzenylamidoxim-p-carbonsäure . . . . .	11
Azoximderivate der Benzenylamidoxim-p-carbonsäure . . . . .	11
Benzenylamidoxim-m-carbonsäure und Derivate . . . . .	11
Derivate der Benzenylazoxim-m-carbonsäure . . . . .	11
Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther . . . . .	11
Isomere Aethylsafranine . . . . .	11
$\alpha$ -Leukoäthylsafranin; $\beta$ -Monoäthylsafranin . . . . .	11
Beziehungen des Safranins zum Methylenblau . . . . .	11
Substituirte Safranine . . . . .	11

	Seite
Constitution der Safranine . . . . .	1115
Constitution substituierter Safranine . . . . .	1116
Constitution der Safranine; Safraninfarbstoffe . . . . .	1117
Geschichte der Safraninfarbstoffe . . . . .	1118
Isomere Dimethylsafranine . . . . .	1119
Safraninfarbstoffe; Eurhodine . . . . .	1120
Eurhodol und Derivate . . . . .	1121
Naphtase ( $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin) . . . . .	1122
Indol aus Anilin- und o-Toluidinderivaten . . . . .	1123
Oxal-o-toluid und Oxal-o-toluidsäure . . . . .	1124
Indol aus Oxal-o-toluidsäure . . . . .	1125
$\alpha$ -Phenylindol (Methylphenanthridin) . . . . .	1126
Derivate des $\alpha$ -Phenylindols . . . . .	1127
Indolderivate aus o- und p-Tolylhydrazin . . . . .	1128
Aethyl- und Methyl-p-tolindol . . . . .	1129
Methyl-o-tolindol . . . . .	1130
Reactionen der Methylindole . . . . .	1131
Verbindungen von Methylketol und (Pr 1 <sub>n</sub> )-Methylindol . . . . .	1132
Synthese von Indolderivaten aus Hydrazinen . . . . .	1133
Homologe des Indols und Skatols . . . . .	1134
(Pr 2)-Indolcarbonsäure; (Pr 2, 3)-Methylindoleessigsäure; (Pr 1 <sub>n</sub> , 2, 3)-Dimethylindolcarbonsäure . . . . .	1135
Indolderivate aus Acetessigätherderivaten . . . . .	1136
Indolderivate aus Hydrazinen . . . . .	1137
Nomenclatur und Eigenschaften der Indolderivate . . . . .	1138
Allgemeines Verhalten von Indolderivaten . . . . .	1139
Indole aus Phenylhydrazinderivaten . . . . .	1140
Methyl-, Dimethyl- und Methyläthylindol . . . . .	1141
Isomere Phenylindole . . . . .	1142
Diphenylindol . . . . .	1143
Skatol (Methylindol) . . . . .	1144
(Pr 2)-Indolcarbonsäure aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure . . . . .	1145
(Pr 2, 3)-Methylindoleessigsäure aus Phenylhydrazinlävulinsäure . . . . .	1146
Indole aus Methylphenylhydrazinderivaten . . . . .	1147
Dimethylindol aus Acetonmethylphenylhydrazin . . . . .	1148
Methylphenylindol aus Acetophenonmethylphenylhydrazin . . . . .	1149
Dimethylindolcarbonsäure aus Methylphenylhydrazinacetessigäther . . . . .	1150
Dimethylindoleessigsäure aus Methylphenylhydrazinlävulinsäure . . . . .	1151
Dimethylindol aus Propylidenmethylphenylhydrazin . . . . .	1152
Indole aus m-Hydrazinbenzoësäure . . . . .	1153
Indol u. s. w. aus Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure . . . . .	1154
Indoldicarbonsäure und Derivate . . . . .	1155
Verhalten der m-Hydrazinbenzoësäure gegen Benzaldehyd, Traubenzucker und Phenylsenföl . . . . .	1156
Indole aus $\beta$ -Naphtylhydrazin (Naphtindole) . . . . .	1157
$\beta$ -Naphtindol aus $\beta$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther . . . . .	1158
$\beta$ -Naphtindolcarbonsäure . . . . .	1159
Methyl- und Hydromethyl- $\beta$ -naphtindol . . . . .	1160

## Alkohole der Fettreihe:

Aetherification auf kaltem Wege durch doppelte Umsetzung . . . . .	1
Synthese tertiärer Alkohole; Methylalkohol-Kupfersulfat . . . . .	1
Methylalkohol-Baryumoxyd (Bildungswärme) . . . . .	1
Kaliumalkoholat; Verhalten von Essigsäure-Aethyläther gegen Kalium- und Natriumhydrosulfid . . . . .	1
Verhalten von Aethylalkohol gegen Bromcyan . . . . .	1
Unterchlorigsäure-Aethyl- und -Methyläther . . . . .	1
Monochlorsulfosäure-Methyläther; Chlorimidokohlensäureäther . . . . .	1
Imidokohlensäure-Aethyl- und -Methyläther . . . . .	1
Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen cyansaures Kalium; Chlor- goldphosphorigsäureäther . . . . .	1
Chlorgoldphosphorigsäure-Trimethyläther; Verhalten des Glycerins gegen Quecksilberoxyd . . . . .	1
Verhalten des Glycerins gegen Pyridinbasen; Natriumglycerinat; Ein- wirkung von Nitromethan auf Chlorhydrine . . . . .	1
Glycerinmonochlordiformin; Methylendiäthyläther . . . . .	1
Monochlorvinyläthyl-, Monochlordibromdiäthyläther . . . . .	1
Di- und Trichlorvinyläthyläther; Verhalten von Allylalkohol gegen Säuren; Verhalten des secundären Butylalkohols . . . . .	1
Derivate des Erythrits: Erythrol, Crotonylen (Erythren) . . . . .	1
Furfuran (Tetraphenol); Anhydride des Erythrits . . . . .	1
Chlorhydrine des Erythrits; Diäthylerythrit . . . . .	1
Aethenyltrisulfid; Trichlorthiophen . . . . .	1
Trichlorthiophenderivate; Tetrachlorthiophentetrachlorid . . . . .	1
Abkömmlinge des Thiophens: Thiophenmono- und -dicarbonsäuren . . . . .	1
Verhalten der Thiophene gegen Acetylchlorid: Brom- und Jodaceto- thiënon . . . . .	1
Monochloracetothiënon; Oxydation von $\beta$ -Aethylthiophen . . . . .	1
Isomeres Thioxen; Oxydation von $\gamma$ -Methylacetothiënon . . . . .	1
Oxydation von Jodäthylacetothiënon; Darstellung von Bromäthyl- thiophen . . . . .	1
Tetrahydrothiophendicarbonsäure . . . . .	1
Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf Thiophen; Thiënylglycolsäure; Thiënylessigsäure . . . . .	1
Isopropyl- und Diäthylthiophen . . . . .	1
Derivate des Diäthylthiophens; Isobutyrothiënon . . . . .	1
Propiothiënon; Oxythiophenderivate aus $\beta$ -Ketonsäuren . . . . .	1
Synthese von Oxythiotolen (Thiotenol) und Thiotolen . . . . .	1
Octylthiophen und Derivate . . . . .	1
Octylthiophendicarbonsäure; Methyloctylthiophen . . . . .	1
Diphenylthiënylmethan; Oxythionaphten . . . . .	1
Thiophenol und $\alpha$ -Naphtol der Thiophenreihe . . . . .	1
Methylderivat des Penthiothens . . . . .	1
$\beta$ -Methylpenthiothien . . . . .	1
Methylacetopenthiothien; Bildung geschlossener Moleküle . . . . .	1
Diäthylendisulfid und Derivate . . . . .	1
Chlor- und Jodmethylderivate des Diäthylendisulfids . . . . .	1

	Seite
Diäthylendisulfid-Benzylbromid . . . . .	1200
Diäthylendisulfid-Benzyljodid und -chlorid . . . . .	1201
Thiodiglycolverbindungen . . . . .	1202
Polymere des Diäthylendisulfids; Aethylenmercaptan . . . . .	1203
Diäthylensulfidmethylsulfinjodid . . . . .	1204
Diäthylensulfidmethylsulfinsalze . . . . .	1205
Einwirkung von Aethylenbromür auf Aethylsulfid; Triäthylsulfid- bromid . . . . .	1207
Nitrosoäther des Dimethyläthylcarbinols . . . . .	1208
Nitrosoäther des $\alpha$ -Propylenglycols, des Methylhexylcarbinols . . . . .	1209
Hexylglycerin aus Allyldimethylcarbinol . . . . .	1210
Eigenschaften und Verhalten des Hexylglycerins . . . . .	1211
Hexylglycerinmonochlor- und -jodhydrin . . . . .	1212
Oxydation des Mannits: Erythritsäure . . . . .	1213
Darstellung und Redaction von Mannitdichlorhydrin . . . . .	1214
$\beta$ -Mannid; Darstellung mehratomiger Alkohole; Synthese von Aethyl- dipropylcarbinol . . . . .	1215
Eigenschaften und Verhalten des Aethyldipropylcarbinols . . . . .	1216
Methyldipropyl- und Triäthylcarbinol . . . . .	1217
Dipropylcarbinol . . . . .	1218
Alkylsulfide mit verschiedenen Radicalen . . . . .	1219
Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans aus Thioaniliden . . . . .	1220
Benzenyl- und Aethenylamidophenylmercaptan . . . . .	1221
Oxydation von Phenylsulfurethan und Sulfocarbanilid mit Ferrieyan- kalium . . . . .	1222
Dinaphtylenketonoxyd; Kohlensäure-Phenyläther . . . . .	1223
Anhydro-o amidophenylkohlensäure und Derivate; Melzitose . . . . .	1224

#### Alkohole der aromatischen Reihe:

Thiophten . . . . .	1225
Tetrabromthiophten; p-Oxybenzylalkohol . . . . .	1226
Derivate des p-Oxybenzylalkohols; Anisalkohol . . . . .	1227
Oxydation von Phtalalkohol; Verhalten desselben gegen Schwefelsäure . . . . .	1228
s-Diphenylglycerinäther und Derivate . . . . .	1229
Benzoylverbindungen und Disulfosäure des s-Diphenylglycerinäthers . . . . .	1230
$\alpha$ -Phenylthiophen und Derivate . . . . .	1231
Pseudocumenylalkohol; Cuminäther; Phenylmesitylencarbinol . . . . .	1232
Monoatomige Alkohole aus Terpentinöl . . . . .	1233

#### Phenole:

Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur . . . . .	1234
Viertes Monobromphenol . . . . .	1235
Nitrosophenolunterchlorigsäureäther . . . . .	1236
Derivate der gechlorten p-Nitrophenole . . . . .	1237
Dichlor-p-nitrophenol und Derivate . . . . .	1238
Mono- und Dichlorchinon; Monochlorchinonchlorimid . . . . .	1239
Dichlorchinonchlorimid . . . . .	1240
Monochloramidophenolsulfosäure . . . . .	1241

	S
Monochlordiazophenolsulfosäure . . . . .	15
p-Diazo-chlorbromphenol; Trichlor-p-amidophenol . . . . .	15
Trichlordiazophenol und Trichlorphenetol aus Trichlor-p-amidophenol . . . . .	15
Trichlorphenole verschiedener Constitution . . . . .	15
Trichlordiazophenolsulfosäure; Trichlorjodphenol . . . . .	15
Trichlorjodphenetol; neue Pikrate; Mononitroanisole und -phenetole . . . . .	15
Gechlorte Kresole und Toluchinone . . . . .	15
Trinitro-m-kresol; Thallin; Safrol . . . . .	15
o-Isopropylphenol . . . . .	15
Ester und Derivate des o-Isopropylphenols . . . . .	15
Mono- und Dibrom-, Nitroso-, p- und o-Mononitro-o-isopropylphenol . . . . .	15
p-Brom-o-nitro- und o-Brom-p-nitro-o-isopropylphenol . . . . .	15
o-Isopropylphenolmono- und -dicarbonsäure; o-Isopropylphenolglycol- säure . . . . .	15
Oxydation des Mono- und des Dibrom-o-isopropylphenol-Methyläthers . . . . .	15
Aethyl-, Benzoyl- und Acetylcarvacrol . . . . .	15
p-Carvacrotinaldehyd und -säure; Propylgruppe des Thymols . . . . .	15
Bromderivate des Cymols und Oxycymols . . . . .	15
Bromderivate des Thymols und Thymochinons . . . . .	15
Oxydation von Homologen der Phenole . . . . .	15
Oxydation von sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureäthern der Phenole . . . . .	15
p-Oxyisopropylsalicylsäure; p-Propenylsalicylsäure . . . . .	15
Isopropenylsalicylsäure; m-Isocymophenol . . . . .	15
Derivate des m-Isocymophenols (Cymenols) . . . . .	15
Derivate des p-Benzylphenols . . . . .	15
Derivate des isomeren (o-?) Benzylphenols . . . . .	15
Resorcin-Chloral; p-Dichlordibromhydrochinon; Hydrochinonäther . . . . .	15
Verhalten des Hydrochinons gegen Ameisensäure . . . . .	15
Neue Derivate des Hydrochinons . . . . .	15
Azoderivate des Hydrochinons . . . . .	15
Verhalten von Resorcin gegen p-Toluidin (m-Oxyphenyl-p-tolylamin) . . . . .	15
Derivate des m-Oxyphenyl-p-tolylamins . . . . .	15
Di-p-tolyl-m-phenylendiamin (und Derivate) aus Resorcin und p-To- luidin . . . . .	15
Verhalten von Hydrochinon gegen p-Toluidin (p-Oxyphenyl-p-tolyl- amin) . . . . .	15
Derivate des p-Oxyphenyl-p-tolylamins . . . . .	15
Di-p-tolyl-p-phenylendiamin und Derivate . . . . .	15
Identität von Isorcin und Kresorcin . . . . .	15
Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther . . . . .	15
Synthese des Orcins aus Dioxyphenylessigsäure . . . . .	15
Synthese des $\beta$ -Orcins (p-Xylorcins) . . . . .	15
p-Xylorcin; m-Xylorcincarbonsäure; m-Xylorcin . . . . .	15
Einwirkung von Aldehyden auf Phenole; Schmelzpunkt des Phloro- glucins . . . . .	15
Trioxim des Phloroglucins; secundäres und tertiäres Phloroglucin . . . . .	15
o-Dimethylpyrrylphenol; m-Dimethylpyrrylbenzoësäure . . . . .	15
Krystallform des $\beta$ -Naphtols; Derivate der Nitrosonaphtole . . . . .	15

<b>o-Naphtalin-<math>\alpha</math>-oxim-<math>\beta</math>-imid und Derivate . . . . .</b>	<b>1286</b>
<b>Naphtylendiimid aus Naphtalinoximimid . . . . .</b>	<b>1287</b>
<b>Isomere Methylantrragalole . . . . .</b>	<b>1288</b>
<b>Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone, siehe S. XLIX ff.</b>	

## Säuren der Fettreihe:

<b>Geschwindigkeit der Verseifung; Zersetzung von Fettsäuren in der Hitze . . . . .</b>	<b>1289</b>
<b>Einwirkung der Salpetersäure auf zweibasische Säuren; trockene Destillation fettsaurer Silbersalze . . . . .</b>	<b>1290</b>
<b>Einwirkung von Säureamiden auf Alkohole und Phenole; Verhalten von Harnstoff, Asparagin und Oxamid in sehr verdünnten Lösungen; substituierte Amidosäuren aus Cyanhydrinen . . . . .</b>	<b>1291</b>
<b>Synthese von <math>\alpha</math>-Anilido- und <math>\alpha</math>-p- sowie <math>\alpha</math>-o-Toluidopropionsäure . .</b>	<b>1292</b>
<b>Synthese von Säuren nach Perkin, von Ketonen aus Anhydriden .</b>	<b>1293</b>
<b>Anilidbildung aus ungesättigten mehrbasischen Säuren . . . . .</b>	<b>1294</b>
<b>Anilidbildung aus Malein-, Citracon-, Itacon- und Phtalsäure . . .</b>	<b>1295</b>
<b>Sulfo-(Thio-)derivate von Fettsäuren . . . . .</b>	<b>1296</b>
<b>Dithiodiisobuttersäure; Thiodiiso- und Sulfondiisovaleriansäure; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureester . . . . .</b>	<b>1297</b>
<b>Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren . . . . .</b>	<b>1298</b>
<b>Dithiophenylphenylessigsäure; <math>\beta</math>-Thiophenylcrotonsäure . . . . .</b>	<b>1299</b>
<b><math>\gamma</math>-Dithiophenylvaleriansäure; Dibromcarbanilsäure-Methyläther . . .</b>	<b>1300</b>
<b>Dibromnitroanilin, Nitrocarbanilid aus Carbanilsäure-Methyläther; Löslichkeit von Chlormetallen in Essigäther; essigsäures Cholesterin . . . . .</b>	<b>1301</b>
<b>Essigester aus Diallylcarbinol; Monochloressigsäure-n-Butyl- und -Amyläther . . . . .</b>	<b>1302</b>
<b>Löslichkeit von Halogeniden in Acetamid; isomere Aldehydphenoxyessigsäuren . . . . .</b>	<b>1303</b>
<b>p- und m-Aldehydphenoxyessigsäure . . . . .</b>	<b>1304</b>
<b>o-, m- und p-Acrylaldehydphenoxyessigsäure . . . . .</b>	<b>1305</b>
<b>Condensation der Acrylaldehydphenoxyessigsäuren mit Aceton und Hydroxylamin; Vanillin oxyessigsäure . . . . .</b>	<b>1306</b>
<b>Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit Thioglycolsäure und Thiacetsäure . . . . .</b>	<b>1307</b>
<b>Dithioacetaldehyde; Nitroglycine . . . . .</b>	<b>1308</b>
<b>o-Mononitrophenyl- und o-Mononitrotolylglycin . . . . .</b>	<b>1309</b>
<b>o-Mononitrotolylglycin; Sarkosinplatinchlorid; Apparat zur Sublimation von Oxalsäure; Löslichkeit von Ammoniumoxalat . . .</b>	<b>1310</b>
<b>Löslichkeit von Kaliumoxalat und -carbonat; Oxalimid . . . . .</b>	<b>1311</b>
<b>Oxalimidquecksilber; Oxalsäureäther; Alkyloxalsäuren . . . . .</b>	<b>1312</b>
<b>Dichlorglycolsäure-Diamyl-, -Dipropyl- und -Diäthyläther . . . . .</b>	<b>1313</b>
<b>Diäthyl- und Diallyloxalsäureäther; Propionsäure aus Theerölen . .</b>	<b>1314</b>
<b>Saure Salze der Propion- und Buttersäure; <math>\beta</math>-Jodpropionsäure . . .</b>	<b>1315</b>
<b>Halogensubstituierte Acrylsäuren aus Jodpropargylsäure . . . . .</b>	<b>1316</b>
<b>Monobrom- und Monojodacrylsäure; Dibromacrylsäuren; Verhalten der Propargylsäure gegen das Licht . . . . .</b>	<b>1317</b>
<b>Trimesinsäure aus Propargylsäure; milchsaure Salze . . . . .</b>	<b>1318</b>



Derivate der Brenztraubensäure (Cyanpropionsäurederivate) . . . . .	
$\alpha$ -(o-Toluido-), $\alpha$ -(p-Toluido-), $\alpha$ -( $\alpha$ -Naphthylamido-) und $\alpha$ -( $\beta$ -Naphthyl- amido-) cyanpropionsäure . . . . .	
Verhalten der Brenztraubensäure gegen Amidosäuren; Malonsäure . . . . .	
Verhalten der Malonsäure gegen Acetanhydrid, von Malonsäureäther gegen Zinkalkyle (Phloroglucintricarbonsäureäther) . . . . .	
Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther . . . . .	
Darstellung reiner Buttersäure; $\gamma$ -Monojod- und $\gamma$ -Monobrombutter- säure . . . . .	
Glycidsäuren ( $\alpha$ -Monochlor- $\beta$ -oxy- und $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure) . . . . .	
$\beta$ -Methylglycerinsäure; Monochloroxyisobuttersäure; $\alpha$ -Methylglycid- säure . . . . .	
$\alpha$ -Methylglycerinsäure; Chloroxyvaleriansäuren; Oxytiglinsäure . . . . .	
$\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglycerinsäure; Acetessigäther und Derivate . . . . .	
Einwirkung von Ammoniak und Phosphorpentachlorid auf Aethyl- acetessigäther . . . . .	
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylacetessigäther; Aethoxyläthylacetessigäther . . . . .	
Verhalten von Kupferacetessigäther gegen Kohlenoxychlorid . . . . .	
Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumacetessigäther . . . . .	
Acetyltetramethylencarbonsäureäther . . . . .	
Acetyltrimethylencarbonsäureäther . . . . .	
Tetrahydropikolin aus Brombutylmethylketon; Einwirkung von Phos- phorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther . . . . .	
Ketone aus Diäthylchlor- und Diäthylchloracetessigäther . . . . .	
Acetessigsäureanilid und Derivate ( $\gamma$ -Lepidin, Oxylepidin) . . . . .	
Pyrrolderivate aus Diacetbernsteinsäureäther . . . . .	
Pyrrole aus substituirten Pyrrolmono- und -dicarbonsäuren . . . . .	
Dimethylpyrroldicarbonsäure und Derivate . . . . .	
Dimethylpyrrolmonocarbonsäure und Derivate . . . . .	
Bernsteinsäure-Aethyläther; Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Anilin . . . . .	
Derivate der Diazobernsteinsäure . . . . .	
Neues Asparagin aus Wickenkeimlingen . . . . .	
Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure; Fumarimide . . . . .	
Phenylasparaginsäure; Diphenylfumarinsäure . . . . .	
Diphenyl- und Methylphenylaminfumarid; Methylphenylfumarinsäure Methyl- und Aethylphenylaminsuccinid; Äpfelsaure Salze . . . . .	
Äpfelsaures Calcium; Krystallform von saurem traubensaurem Ammo- nium und Kalium . . . . .	
Krystallform und Zusammensetzung traubensaurer und weinsaurer Salze . . . . .	
Weintellurige Säure und Salze . . . . .	
Citrontellurigsäures Kalium; traubensaures Natrium-Ammonium; Ver- halten von Brechweinsteinlösungen gegen Säuren . . . . .	
Oxalessigäther; Phenylhydrazinoxalalessigäther . . . . .	
$\gamma$ -Monoamidovaleriansäure . . . . .	
Normal-Methylamidovaleriansäure; Säure $C_5H_{10}O_2$ aus Colophonium Angelicasäure; $\beta$ -Dimethylacrylsäure . . . . .	

	Seite
Verhalten der Tetramethylenmonocarbonsäure in der Hitze . . . . .	1357
Untersuchung der $\alpha$ -Thiophensäure . . . . .	1358
Untersuchung der $\beta$ -Thiophensäure . . . . .	1359
Isomere Thiotolensäuren (Methylthiophensäuren) . . . . .	1360
Thiophendicarbonsäure aus Thiophendisulfosäure . . . . .	1361
Lävulinsäure aus Kohlehydraten und Glycosiden . . . . .	1362
Acetylävulinsäure; $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -acetylglutarsäure . . . . .	1363
$\beta$ -Acetylglutarsäure; Tetrinsäure; Dichlorpyroschleimsäure . . . . .	1364
$\delta$ -Monobrombrenzschleimsäure und Derivate . . . . .	1365
$\beta$ -Monobrombrenzschleimsäure . . . . .	1366
$\beta\delta$ - und $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure . . . . .	1367
Tribrombrenzschleimsäure . . . . .	1368
Trimethylenedicarbonsäure; Methylisopropylelessigsäure . . . . .	1369
Methylisopropylmalonsäure; Krystallform der Allylmalonsäure . . . . .	1370
Hydropyrocinchonsäure (symmetrische Dimethylbernsteinsäure) . . . . .	1371
Krystallform von Derivaten der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure . . . . .	1372
Krystallform von saurem methylvinaconsaurem Silber; Tetramethylenedicarbonsäure . . . . .	1373
Tetramethylen-tetracarbonsäure . . . . .	1374
Thiënylglyoxylsäure und Salze . . . . .	1375
Thiënylisonitroso- und -amidoëssigsäure aus Thiënylglyoxylsäure . . . . .	1376
Krystallform von $\alpha$ -Methylcarbobotyrolactonsäure; Dioxyadipinsäure . . . . .	1377
Methyl- und Naphtylamide der Citronensäure . . . . .	1378
Pentaacetylgluconsäure-Aethyläther; Paragluconsäure . . . . .	1379
Glycuronsäure; Isozuckersäure . . . . .	1380
Derivate der Isozuckersäure . . . . .	1381
Aethyl-n-propylelessigsäure; Farbenreactionen der Pyridin- und Chino-lincarbonsäuren . . . . .	1382
Apophyllensäure aus Pyridincarbonsäuren . . . . .	1383
Monochlorpicolinsäure und Derivate . . . . .	1384
Chlorderivate der Nicotinsäure; Dextrosecarbonsäure . . . . .	1385
Lacton der Lävulosecarbonsäure . . . . .	1386
Identität von Carbacetessigäther mit Isodehydracetsäureäther . . . . .	1387
Verhalten von Acetbernsteinsäureäther gegen Blausäure ( $\beta\gamma$ -Dicarboxy- $\gamma$ -valerolacton) . . . . .	1388
Identität von Chelidonsäure mit Jervasäure, von Chelidoninsäure mit Aethylenbernsteinsäure . . . . .	1389
Isomere Pyridindicarbonsäuren; Synthese der Isocinchomeronsäure . . . . .	1390
Latidinmono-, Pyridintricarbonsäure; Pyridintetracarbonsäure . . . . .	1391
Symmetrische Pyridindicarbonsäure; Methoxyldiallylessigsäure . . . . .	1392
Diallyloxalsäure; Succinylobernsteinsäureäther . . . . .	1393
p-Dioxyterephthalsäureäther; Aethylsuccinylobernsteinsäure . . . . .	1394
Chinonderivate aus Succinylobernsteinsäureäther . . . . .	1395
Derivate der Di- und Tetraoxyterephthalsäure . . . . .	1396
Krystallform einer Säure $C_9H_{16}O_2$ und der $\beta$ -Isobutylhomoparaconsäure . . . . .	1397
$\alpha_1\alpha_2$ -Diacetyl adipinsäureäther; Diacetyltetramethylenedicarbonsäure . . . . .	1398

Zersetzungsproducte von Diacetyl adipinsäureäther; Säure $C_{10}H_{18}O_6$ aus Allyldimethylcarbinol . . . . .	1
Physikalische Eigenschaften der Undecylensäure, Mono- und Diallyl- essigsäure und des Diallylmalonsäureäthers . . . . .	1
Pyroweinsäure aus Stearin- und Oelsäure; Oxydationsproducte der Myristinsäure . . . . .	1
Laurinsäure aus Myristinsäure . . . . .	1
Hanfölsäure; Sativinsäure . . . . .	1
Leinölsäure, Oxydation (Linusinsäure) und Constitution . . . . .	1
Oelsaures Quecksilber, Oxydation von Olein und Elaïdinsäure . . . . .	1
Dioxy- und Oxystearinsäuren . . . . .	1
Jodstearinsäure; Oxystearinsäureanhydrid . . . . .	1
Einwirkung von Schwefelsäure auf Oleïnsäure: Oxystearinsäure . . . . .	1
Darstellung und Derivate der Erucasäure . . . . .	1
Darstellung und Derivate der Brassidinsäure . . . . .	1
Diundecylensäure; Jod- und Bromundecylsäure . . . . .	1
Krystallform der Cholsäure . . . . .	1
Säuren der aromatischen Reihe:	
Einwirkung von Salpetrig- und Untersalpetersäure auf ungesättigte Verbindungen . . . . .	1
Verhalten von Aethindiphtalid gegen Salpetrig- und Untersalpet- ersäure . . . . .	1
Verhalten der Aethylendibenzoyldicarbonsäure . . . . .	1
Benzochinoncarbonsäuren (Durylsäure und Derivate) . . . . .	1
Derivate der Pyromellithsäure . . . . .	1
Dioxypyromellithsäure und Derivate . . . . .	1
p-Diketoexamethylentetracarbonsäureäther . . . . .	1
Synthese von Furfuranderivaten ( $\beta$ -Methylcumarilsäure) . . . . .	1
Derivate der $\beta$ -Methylcumarilsäure . . . . .	1
Methyl- $\alpha$ -naphtofurfurancarbonsäure und Derivate . . . . .	1
Methyl- $\beta$ -naphtofurfurancarbonsäure; Methylthiocumarilsäureäther . . . . .	1
Furfurancarbonsäureäther: Oxycumaronderivate . . . . .	1
m-Oxymethylcumarilsäure und -cumaron, Benzoldifurfuranderivate . . . . .	1
Verhalten von Monochloracetessigäther gegen Phloroglucinnatrium . . . . .	1
Dioxymethylcumarilsäure; Di- und Trifurfurancarbonsäuren . . . . .	1
Benzoësäureester der Kohlehydrate u. s. w. . . . .	1
Verhalten der Hippursäure gegen Phosphorpentachlorid (Isochinolin- derivate) . . . . .	1
Nitrophenolbenzoate und -nitrobenzoate; m-Amidobenzoësäure . . . . .	1
Tartryl- und Tartranbenzam- und -dibenzamsäure . . . . .	1
Benzamtartrid-, Tartryldibenzamamid-, Malyldibenzamsäure . . . . .	1
Chloralthiobenzamid; Isatosäure (Anthranilcarbonsäure) . . . . .	1
Verhalten der Isatosäure gegen Brenzkatechin, Ameisensäure, Chlor- kalk . . . . .	1
Halogenderivate der Isatosäure (Bromisatosäure) . . . . .	1
Mono-, Di- und Tribromnitroanthranilsäure; Dibromisatosäure . . . . .	1
Mono- und Dichlorisatosäure; Bromnitroisatin . . . . .	1
p-Methylisatosäure; p-Methylanthranilsäure . . . . .	1

	Seite
Derivate der Methylantrhanilsäure . . . . .	1438
Methylisatinderivate; Chinolincarbonsäure aus Isatinsäure; m-Cyanbenzoësäure . . . . .	1439
Salol und Derivate; m-Chlorjodsalicylsäure . . . . .	1440
Monobromsalicylsäure-Methyläther . . . . .	1441
Methyl- und Aethylbromsalicylsäure . . . . .	1442
Propyl- und Isopropylbromsalicylsäure . . . . .	1443
Methyl- und Aethyldibromsalicylsäure; Constitution der Dibromsalicylsäure . . . . .	1444
Kreosolcarbonsäure aus Buchenholztheerkreosot . . . . .	1445
Darstellung von Phenylessigsäure; Phtalid aus o-Toluylsäure . . . .	1446
Substituirte Phtalide aus Naphtalinderivaten . . . . .	1447
Phtalimid aus Phtalsäureanhydrid . . . . .	1448
Phtalaminsäure aus Phtalimid . . . . .	1449
Verhalten von Phtalsäureanhydrid gegen Phosphorpentachlorid . . .	1450
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amide und Amidophenole .	1451
Derivate des Phtalimids; Triphthalylamidophenol; Diphtalyldiamidochinon . . . . .	1452
$\alpha$ -Chlorphtalsäure; $\beta$ -Chlorphtalsäureanhydrid; Aldehydophtalsäure .	1453
Monobromphtalsäure; Trimellithsäure aus Terephtalsäure . . . . .	1454
Derivate der Terephtalsäure; Monobromterephtalsäure . . . . .	1455
Identität von Phenylamidopropionsäure mit Phenylalanin; $\beta$ -Monobromzimmtsäure . . . . .	1456
$\alpha$ -Bromzimmtsäureäther; neue Bromzimmtsäure . . . . .	1457
p-Methoxydibromhydrozimmtsäure-Methyläther; Phenyljodhydracrylsäure . . . . .	1458
Identität von Phenylglycidsäure mit Phenylloxyacrylsäure . . . . .	1459
Zersetzung von p-Nitrophenylloxyacrylsäure (p-Nitrophenylglycidsäure) . . . . .	1460
o-Nitrophenylloxyacrylsäure (o-Nitrophenylglycidsäure) . . . . .	1461
Phenylglycidsäure (Identität mit Phenylpyrotraubensäure?) . . . .	1462
Benzoylessigsäure, Ester und Derivate . . . . .	1463
Propyl-, Isopropyl- und Isobutylbenzoylessigäther . . . . .	1464
Benzoylessigsäure; p-Nitrobenzoylessigsäure und Derivate . . . .	1465
Verhalten von Cumarin gegen Phosphorpentasulfid (Thiocumarin) . .	1466
Cumaroxim; Einwirkung von Phosphorsulfid auf Cumaron . . . . .	1467
$\alpha$ -Dimethyl-, $\alpha$ - und $\beta$ -Diäthylumbellsäure . . . . .	1468
Aethyl- und Methylumbelliferon; p-Meth- und p-Aethoxycumarilsäure	1469
Dibrommethyl- und Dibromäthylumbelliferon; Homo-o-phtalimid und Derivate . . . . .	1470
Isomere Cuminsäuren; Cuminsäureamid und Cumonitril . . . . .	1471
Nitrocuminol; Nitrocuminsäure; m-Chinolinbenzcarbonsäure . . . .	1472
Neue m-Chinolinbenzcarbonsäure und Salze . . . . .	1473
Synthese von Oxychinolincarbonsäuren . . . . .	1474
Isomere Cumidinsäuren ( $\beta$ -Cumidinsäure) . . . . .	1475
$\alpha$ -Cumidinsäure und Salze . . . . .	1476
Benzalmalonsäure; Mononitrobenzalmalonsäure . . . . .	1477
Phenylbrom- und -dibromisobernsteinsäure und Derivate . . . . .	1478
Verhalten von Phtalylessigsäure gegen Aethyl- und Propylamine . .	1479

	Sei
Verhalten von Phtalylessigsäure gegen Anilin . . . . .	148
Phenylhydrazinderivate der Oplan- und Nitroopiansäure . . . . .	148
Phenylhydrazinderivate der Azoopiansäure . . . . .	148
Verhalten der Opiansäure gegen Hydroxylamin (Hemipinimid und Derivate) . . . . .	148
Opianoximsäureanhydrid . . . . .	148
Anilidoopiansäure und Derivate . . . . .	148
Opiansäureanhydrid; Acetylopiansäure . . . . .	148
Verhalten der Opiansäure gegen Malonsäure: Mekoninessigsäure . .	148
Opianylessigsäure, Normekonin- und o-Nitromekoninessigsäure . .	148
Derivate der o-Nitromekoninessigsäure . . . . .	148
Azoopiansäure . . . . .	148
Derivate der Hemipinsäure . . . . .	148
Acetylazopiansäure; Normethylopiansäure . . . . .	148
Derivate der Normethylopiansäure . . . . .	148
Normethylnitroopianoximsäure; Normethylnitrohemipinimid . . .	148
p- und m-Isobutylbenzoësäure aus Isobutyltoluol . . . . .	148
Amido- $\alpha$ -naphtoid (Naphtostyryl) aus Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure . . . .	148
Bromnitro- $\alpha$ -naphtoësäure; Mono- und Dichlor-, Mono- und Dibrom- naphtostyryl . . . . .	148
Acetonaphtostyryl; Oxy- $\alpha$ -naphtoësäure; Naphtolacton . . . . .	148
Dinitro- und Mononitroamido- $\alpha$ -naphtoësäure . . . . .	148
Trinitro- $\alpha$ -naphtoësäure, Nitro- $\alpha$ -naphtamid . . . . .	150
Pyranilpyroïnsäure; Aniluvitinsäure . . . . .	150
Benzoylisobernsteinsäure; Cumenylacrylsäure . . . . .	150
Derivate der Cumenylacrylsäure . . . . .	150
o-Oxycumenylacrylsäure; Oxydation von o-Nitrocumenylacrylsäure .	150
o-Amidocuminsäure; o-Nitro- und o-Amido-p-oxypropylbenzoësäure .	150
o-Nitro-p-propylbenzoësäure; o-Nitro-p-propylzimmtsäure . . . . .	150
Propylcarbostyryl; m-Mononitrocumenylacrylsäure und Salze . . . .	150
m-Amidocumenylacrylsäure, Salze und Derivate . . . . .	150
m-Amidocumenylpropionsäure; $\alpha$ -Naphtoxyessigsäure . . . . .	150
$\beta$ -Naphtoxyessigsäure und Salze . . . . .	151
Verhalten von Chinaldin gegen Chloral: Py-1-chinoly- $\alpha$ -oxypropion- säure . . . . .	151
Py-1-chinolyacrylsäure; Verhalten der Diphensäure gegen Brom . .	151
Monobromdiphensäure; Salze und Derivate . . . . .	151
Dibromdiphensäure und Salze . . . . .	151
Mono- und Dibromdiphenylenketon; Verhalten von Malonsäure gegen Zimmt- und Salicylaldehyd . . . . .	151
Phtalylacetessigäther . . . . .	151
Verhalten von Phtalacetylessigäther gegen Phenylhydrazin, gegen Zinkstaub . . . . .	151
Phtalylasparaginsäure und Salze . . . . .	151
Diphenylphtalyl- und Phtalyldiphenylasparagin . . . . .	151
Isomeres Phtalyldiphenylaminaspartid; Diphenylaminfumarid . . . .	151
Verhalten von Phtalylasparaginsäure (und Fumarsäure) gegen Methyl- anilin . . . . .	151
o-Phenylendiacyl- und -dipropionsäure; o-Xylylendimalonsäure . .	151

	Seite
Anisophtaloylsäure und Derivate; Krystallform von Phenylcumarin und Cumarin . . . . .	1523
Isophotosantonsäure und Derivate . . . . .	1524
Constitution von Santonin, Isophoto-, Photo- und Pyrophotosantonlacton . . . . .	1525
Reduction von p-Toluol-, m-Xylol- und Mesitylenphtaloylsäure . . .	1526
Anthracen- und Anthrachinonderivate aus Phtaloylsäuren . . . . .	1527
Diphtalyl aus Phtalsäure- und Thiophtalsäureanhydrid . . . . .	1528
Oxydiphtalyl; Tetrachlordiphtalyl; Diphtalylimid . . . . .	1529
Benzylidencollidindicarbonsäure; Diphenacylmalonsäure . . . . .	1530
Diphenacylessigsäure; Pimarsäuren . . . . .	1531
Dextropimarsäure, Salze und Ester . . . . .	1532
Isomere Dextropimarsäure; Triphenyl- und p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure . . . . .	1533
<b>Sulfosäuren der Fettreihe:</b>	
Neue Sulfosäuren; Trichlormethansulfochlorid . . . . .	1534
Verhalten der Methyl- und Aethylamide von Aethylsulfosäure gegen Salpetersäure . . . . .	1535
Monochloressigsulfosäure . . . . .	1536
Constitution des Trimethyltaurins . . . . .	1537
$\beta$ -Sulfopropionsäure . . . . .	1538
$\alpha$ - und $\beta$ -sulfopropionsaure Salze . . . . .	1539
Thiophendisulfosäure und Salze . . . . .	1540
Dicyanthiophen; Thiophendicarbonsäure; Methylthiophensulfosäure .	1541
<b>Sulfosäuren der aromatischen Reihe:</b>	
p-Di- und Tribrombenzolsulfosäureanhydrid . . . . .	1542
Sulfaminsäuren (Anhydropyridinschwefelsäure) . . . . .	1543
Methylenchlorphenylsulfon . . . . .	1544
Benzol- und p-Toluolsulfosäureester; Zersetzung von Thiosulfosäureestern . . . . .	1545
Benzol- und p-Toluolsulfosäure-Phenyläther . . . . .	1546
Phenylsulfosäureanhydrid; o-p-Dinitrobenzolsulfosäure . . . . .	1547
Benzoltrisulfosäure; antiseptische Eigenschaften der o-Phenolsulfosäure (Sozolsäure) . . . . .	1548
Phenylsulfoameisensäureäther, Eigenschaften und Oxydation . . . .	1549
o-Sulfaminbenzoësäure; Toluol-m-sulfosäure . . . . .	1550
Einwirkung von Benzoylchlorid auf Methyl-, Aethyl- und Phenyl-p-toluolsulfamid . . . . .	1551
Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hydrazintoluolsulfosäuren . . . . .	1552
Toluoldisulfosäure; Phenylsulfinessigsäure . . . . .	1553
Benzoësulfinid; Aethoxybenzoësulfinid . . . . .	1554
p-Monobrombenzoësulfinid . . . . .	1555
p-Mononitro- und p-Monoamidobenzoësulfinid . . . . .	1556
Einwirkung von Brom auf Xylolsulfosäuren . . . . .	1557
Isomere Mononitroxylolsulfosäuren . . . . .	1558

	Seite
Isomere Dinitroxyolsulfosäuren . . . . .	1559
m-Xylidinsulfosäure und Derivate . . . . .	1560
p-Xylidinsulfosäure und Derivate . . . . .	1561
$\beta$ -Sulfophtalsäure aus Naphtolgelb . . . . .	1562
$\beta$ -Sulfophtalsäure Salze . . . . .	1563
$\beta$ -Oxyphthalsäure aus Dinitronaphtolsulfosäure . . . . .	1564
$\beta$ -Monochlorphthalsäure aus $\beta$ -Sulfophtalsäure . . . . .	1565
Derivate der $\beta$ -Monochlorphthalsäure . . . . .	1566
Cumol- $\beta$ -sulfosäure; o-Cuminsäure . . . . .	1567
Pseudocumolsulfosäure . . . . .	1568
Pseudocumenol, Dibrompseudocumolsulfosäure . . . . .	1569
Isomeres Pseudocumenol; Monobrompseudocumolsulfosäure . . . . .	1570
Monobrompseudocumolsulfosäure und Derivate . . . . .	1571
Tetramethylbenzol; Pseudocumolsulfosäure . . . . .	1572
Monobromcymolsulfosäuren . . . . .	1573
$\alpha$ - und $\beta$ -Monobromcymolsulfosäure . . . . .	1574
$\alpha$ - und $\beta$ -Monobrom-m-isocymolsulfosäure . . . . .	1575
$\beta$ -Cymolsulfosäure, Salze und Derivate . . . . .	1576
Naphtalinmono- und -disulfosäure . . . . .	1577
Einwirkung von Schwefelsäure auf $\beta$ -Monochlornaphtalin . . . . .	1578
Neue Mononitronaphtalin- $\beta$ -sulfosäure . . . . .	1579
$\alpha$ -Mononitro-, $\alpha$ -Monobrom- und $\alpha$ -Monochlornaphtalinsulfosäure . . . . .	1580
Naphtionsäure (Amidonaphtalinsulfosäure); Naphtalidinsulfosäure . . . . .	1581
Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure . . . . .	1582
$\beta$ -Naphtylaminsulfosäure; $\alpha$ -Oxazonaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure . . . . .	1583
$\beta$ -Naphtol- $\beta$ -disulfosäure und Derivate . . . . .	1584
$\beta$ -Naphtol- $\gamma$ -disulfosäure . . . . .	1585
$\alpha$ -Naphtoldi- und -trisulfosäure . . . . .	1586
Farbstoffe aus p-Amidodiphenylsulfosäure . . . . .	1587
Bildung von Mercaptiden; Verhalten von Sulfobenzid und Sulfotoluid gegen schmelzendes Kali . . . . .	1588
Sulfobenzid-m-monosulfosäure, Salze und Derivate . . . . .	1589
Sulfobenziddisulfosäure, Salze und Derivate . . . . .	1590
Diamidostilbendisulfosäure . . . . .	1591
Chinolin-p-sulfobenzylbetaïn und Derivate . . . . .	1592
Derivate der Chinolin-o-sulfosäure . . . . .	1593
Verhalten von Chinolinsulfosäuren gegen Brom . . . . .	1594
$\alpha$ - und $\beta$ -Chinolindisulfosäure und Derivate . . . . .	1595

#### Organometallverbindungen:

Fluorirte aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	1595
Fluorbenzol; p-Fluortoluol; m- und p-Fluoranilin . . . . .	1596
Selencyansäure-Methyläther; Selencyanursäure-Trimethyläther . . . . .	1597
Siliciumtetraphenyl; Triphenyl- und Diphenylsiliciumchlorid . . . . .	1598
p- und m-Siliciumtetratolyl; Siliciumtetrabenzyl . . . . .	1599
Aluminium-o-Kresylate; Zinntetraäthyl . . . . .	1600
Silber- und Kupferverbindungen des Pyridins . . . . .	1601
Platinbasen des Pyridins . . . . .	1602

	Seite
Platinbasen des Aethyl-, Methyl- und Propylamins . . . . .	1608
Platosooxalsäure . . . . .	1604
Platosooxalsäure Salze . . . . .	1605

## Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen:

Unterphosphorsäure-Aethyl-, -Methyl- und -Propyläther . . . . .	1606
Methyl-, äthyl- und propylunterphosphorsaure Salze . . . . .	1607
Substituirte Oxyphosphinsäuren . . . . .	1608
Zersetzung von Tetraäthylphosphoniumsalzen durch Hitze . . . . .	1609, 1610
Dichloralosphinhydrat . . . . .	1611
Acetonphosphorverbindungen . . . . .	1612
Triphenylarsinverbindungen . . . . .	1613
Trinitro- und Triamidotriphenylarsin und Derivate . . . . .	1614
Benzylarsenverbindungen . . . . .	1615
Tribenzylalkyl- und Tetrabenzylarsoniumverbindungen . . . . .	1616
Dibenzylarsinsäure und Derivate . . . . .	1617
Triphenylstibin und Derivate . . . . .	1618
Diphenylstibinchlorid; Diphenylstibinsäure . . . . .	1619

## Aldehyde der Fettreihe:

Darstellung von Formaldehyd . . . . .	1619
Condensationsproducte des Formaldehyds . . . . .	1620
Formaldehyd; Thioformaldehyd . . . . .	1621
Methylthioformalin; Monojodaldehyd . . . . .	1622
Aldehydharz; Tetrachlorkohlenstoff aus Chloral; Chloralthiobenzamid . . . . .	1623
Trichlormethyläthyl- und Trichlordimethylacetal . . . . .	1624
Substituirte und homologe Acetale . . . . .	1625
Thioaldehyde aus rhodanwasserstoffsäurem Thialdin . . . . .	1626
Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure . . . . .	1627
Methylthialdin aus Thioaldehyd . . . . .	1628
Einwirkung von Jodmethyl auf Thialdin; Trisulfovaleraldehyd; $\alpha$ - $\beta$ - Dichlorbutyrylchlorid . . . . .	1629
Tiglinaledehyd und Derivate . . . . .	1630
Hydrotiglinaledehyd; Pentenylglycerin . . . . .	1631
$\beta$ -Thiophenaledehyd und Derivate . . . . .	1632
$\beta$ -Thiophenaldoxim; Thiänylacrylsäure . . . . .	1633

## Aldehyde der aromatischen Reihe:

Einwirkung von Benzaldehyd auf Ameisensäures Ammoniak . . . . .	1633
Formylmono- und -dibenzylamin; m-Mononitrotriphenylmethan . . . . .	1634
Reduction von Benzaldehyd und Homologen mit Eisessig und Zink- staub; Derivate des Mononitromethylsalicylsäurealdehyds; Ver- halten von Terephtaldehyd gegen Ammoniak . . . . .	1635
Einwirkung von Cyankalium auf Terephtal- und Nitroterephtalaldehyd . . . . .	1636
Verhalten von Terephtalaldehyd gegen Benzol; m-Mononitro- $\alpha$ -methyl- zimmtaldehyd . . . . .	1637
m-Monoamido- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd; Vanillin in der Asa foetida . . . . .	1638
Einwirkung von Chloral auf Chinaldin und Cincholepidin . . . . .	1639



**Ketone; Lactone:**

	Seite
Verhalten von Aceton, Benzophenon und Acetophenon bei Rothgluth; gechlorte Acetone; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetone . . . . .	1639
Einwirkung von Aceton auf Anilin; Phenylsulfonaceton und Homologe . . . . .	1640
Dinitrosoaceton; Reduction von Methylpropylketon; Ketone der Thiophenreihe . . . . .	1641
Aethylthiänylhexylketon; Derivate des Acetothiëmons . . . . .	1642
Zimmtsäurethiänylketon; $\beta$ - $\beta$ -Methylacetothiënon . . . . .	1643
Bildungsweisen, Reduction u. s. w. aromatischer Ketone . . . . .	1644
Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Ketone; Mono-, Di- und Trichloracetophenon . . . . .	1645
Verhalten aromatischer Ketone gegen Schwefelsäure, gegen Ammoniak . . . . .	1646
Cyanhydrine und Amidoxime von Ketonen und Diketonen . . . . .	1647
Synthese gemischter Methylketone . . . . .	1648
Verhalten von Benzophenon gegen Phosphorpentasulfid; Oxydation von p-Xylyläthylketon . . . . .	1649
Di-p-xylylketon; $\alpha$ -Naphtylmethylketon . . . . .	1650
$\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylphenylketon und Derivate . . . . .	1651
m- und p-Phenylendiphenylketon; o-Dioxybenzophenon . . . . .	1652
Tetraoxybenzophenon; Verhalten von Benzoin gegen alkoholisches Ammoniak . . . . .	1653
Verhalten von Benzoin gegen primäre aromatische Amine . . . . .	1654
Anil-, o- und p-Tolil-, $\beta$ -Naphtilbenzoin . . . . .	1655
Pyrrolderivate aus Diketonen . . . . .	1656
Verhalten von Diketonen gegen Hydroxylamin, von Benzil gegen Isopropylalkohol . . . . .	1657
Isobenzil; Benzilsäure . . . . .	1658
Verhalten von Ketonen im Sonnenlicht, von Benzil gegen Aldehyde . . . . .	1659
Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Benzil; Imabenzil . . . . .	1660
Anthrachinonderivate aus m-Oxybenzoesäure . . . . .	1661
Xanthopurpurin; Dimethylanthrachryson; Pentaoxyanthrachinon . . . . .	1662
Phenyl- $\beta$ -brombutyrylacton; Phenyl-oxybutyrolacton . . . . .	1663
Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid, von Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone . . . . .	1664
Isocaprolacton; Lacton der Lävulose-lactonsäure . . . . .	1665
Anisylbrombutyrolacton . . . . .	1666

**Campher und Verwandtes:**

Campher; Camphol; Campholennitril . . . . .	1666
Mononitrocampher; inactives Borneol und Terpinol . . . . .	1667
Derivate des Menthol (Oxymenthylsäure) . . . . .	1668
Carbonsäuren aus Menthol . . . . .	1669

**Chinone:**

Verhalten von Chinon im Sonnenlicht; Darstellung von Chinon und Hydrochinon . . . . .	1669
---	------

	Seite
p-Dichlordibromchinon; Diamidohydrochinon und Derivate . . . . .	1670
Brenzcatechin-, Pyrogallo- und Phorochinon; Nitranilsäure; Dioxy- chinondicarbonsäure-Aethyläther . . . . .	1671
Krokonsäure und Salze . . . . .	1672
Krokonsäurehydrat; Thiokrokonsäure . . . . .	1673
Leukonsäure (Oxykrokonsäure) . . . . .	1674
Rhodizonsäure; Krokonaminsäure . . . . .	1675
Derivate des Thymochinons und $\beta$ -Naphtochinons . . . . .	1676
$\beta$ -Naphtochinondioxim und Salze; Trichlornaphtochinonderivate . . .	1677
Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon; Mono- und Dibrom- $\beta$ -naphtochinon . . . . .	1678
Mono- und Dichlor- $\beta$ -naphtochinon und Derivate . . . . .	1679
Derivate des Tetrachlornaphtochinons, des Juglons . . . . .	1680
Homologe des Anthrachinons aus homologen o-Benzoylbenzoë- säuren . . . . .	1681
Tetraoxyanthrachinone (Oxyanthragallole) . . . . .	1682



# Allgemeine und physikalische Chemie.

## Krystallkunde.

E. Bichat<sup>1)</sup> fand (einer Ansicht von Pasteur<sup>2)</sup> zufolge), daß *traubensaures Natrium-Ammonium*, wenn es in einem vor der Lampe verschlossenen Rohre, nachdem seine Lösung zunächst im Chlorcalciumbade auf 118° erhitzt worden war, langsam erkaltete, wiederum traubensaures Salz abschied, während die gleich bereitete, aber in einem offenen Gefäße erkaltete Lösung in bekannter Weise sich zu rechts- und linksweinsaurem Salz zersetzte. Dies schob Er nach Pasteur auf die in der Luft enthaltenen „anorganischen“ Keime (*Krystallflitterchen?*), welche nur das Salz im offenen Gefäße zersetzen konnten. — G. Wyrouboff<sup>3)</sup> führte dagegen aus, dass die Zersetzung des *traubensauren Natrium-Ammoniums* wesentlich durch Temperaturwechsel (resp. Temperaturerniedrigung) hervorgerufen werde; denn da dasselbe keine übersättigten Lösungen bilde, so scheide es sich als solches bis zum Eintreten derjenigen Temperatur ab, bei welcher die Löslichkeit desselben gegenüber demjenigen des weinsauren Salzes verschieden sei, wonach sich jedes einzelne weinsaure Salz für sich absondere. Bei einer nicht unterhalb 30° liegenden Temperatur scheide sich stets das traubensaure Doppelsalz ab; unterhalb derselben aber, namentlich von 28° an, krystallisiren aus der Lösung die weinsauren Salze. Wenn wirklich die „anorganischen“

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 428, 766. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 303, 304. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 627; Bull. soc. chim. [2] 45, 52; vgl. JB. f. 1884, 303, woselbst für traubensaures Salz der Name Paratartrat gebraucht ist.

Keime bei der Krystallisation eine Rolle spielen, so könne es nur diejenige sein, wonach sie im Stande wären, die übersättigten Lösungen zu entsättigen; ihre Wirkung ist deshalb gleich Null bei Ausschluss der Uebersättigung, d. h. bei Verbindungen, welche nicht in übersättigter Lösung existiren können. Dem entsprechend werden Doppelsalze, die wie das *traubensaure Kalium-Natrium*,  $C_4H_4O_6KNa \cdot 3H_2O$  (klinorhombische Krystalle), aus übersättigter Flüssigkeit bei  $0^\circ$  sich leicht darstellen lassen, je durch einen Krystall von traubensaurem oder von weinsaurem Salz entweder zur Abscheidung von jenem oder diesem Salze gebracht, jedoch unter Einhaltung der oben angegebenen Temperaturen. Die Zersetzung des traubensauren Natrium-Ammoniums resp. des traubensauren Kalium-Natriums in die weinsauren Salze ist somit lediglich basirt auf ihre verschiedene Löslichkeit, die wiederum eine Function der Temperatur ist. — Obigen Angaben gegenüber beharrte aber Bichat auf Seinen Ansichten, wonach die Scheidung in Rechts- und Linkswensäure durch „Keime“ bewirkt werde. Er führte namentlich eine frühere Untersuchung von Scacchi<sup>1)</sup> ins Feld, wonach selbst unterhalb  $28^\circ$  traubensaures Natrium-Ammonium aus seiner Lösung auskrystallisire, wenn man das betreffende Gefäß mit Filtrirpapier lediglich bedeckt halte.

Eine sehr hypothetische Arbeit von W. Barlow<sup>2)</sup> beschäftigt sich mit den Beziehungen der *Krystallform* zur *chemischen Zusammensetzung*. Er ist der Ansicht, daß die analog zusammengesetzten resp. analog constituirten Körper unter allen Umständen analoge räumliche Anordnung der *Atome* und mithin auch analoge Krystallform besitzen müssen, selbst in solchen Fällen, in welchen structur-krystallographische Identität bisher nicht nachgewiesen werden konnte (übrigens eine Grundforderung des *Isomorphismus*).

Vict. Goldschmidt<sup>3)</sup> hat ein größeres Werk über die *Krystallformen der Mineralien* veröffentlicht, in welchem als Hauptaufgabe der *Krystallographie* die Ergründung des molekularen Aufbaues der festen Körper und Ermittlung der Intensität

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1865, 3. — <sup>2)</sup> Chem. News 53, 3, 16. — <sup>3)</sup> Berlin, Jul. Springer.

und Wirkungsweise der molekularen Kräfte hingestellt wurde. Die bis jetzt vorliegende erste Lieferung umfaßt die Darstellung der Grundformen, der Symbole, der krystallographischen Elemente und Systeme, Berechnungen und Umrechnungen der Elemente, sowie die Beschreibung der krystallographischen Constanten der (alphabetisch angeordneten) Mineralien von Abichit bis zu Barytocalcit.

Aus einem längeren Aufsätze von G. Wyrouboff<sup>1)</sup> über die Structur der *optisch activen Krystallverbindungen*, deren Einzelheiten hier nicht gebracht werden können, seien nachstehende Schlussfolgerungen hervorgehoben: Alle mit Rotationsvermögen begabte Verbindungen gehören einem sogenannten pseudosymmetrischen System an. Mögen sie dem hexagonalen, dem tetragonalen, dem rhombischen oder dem regulären System angehören, sie sind stets das Product der Aufschichtung von optisch zweiaxigen Lamellen, die nach bestimmten Gesetzen gekreuzt sind. Das *Rotationsvermögen* hängt in Folge dessen keineswegs von der chemischen Zusammensetzung oder *Constitution* ab, sondern lediglich von der *Krystallstruktur*; da aber letztere nach verschiedenen Bedingungen der Krystallisation sich ändern kann, so ist es in Folge dessen möglich, daß der gleiche Körper manchmal mit und manchmal ohne optische Eigenschaften erscheinen kann. Deshalb ist es freilich nicht nöthig, anzunehmen, daß nunmehr das Rotationsvermögen für eine bestimmte Verbindung nicht charakteristisch sein könne, weil doch auch vorausgesetzt werden kann, daß bei manchen derselben unter allen Umständen eine normale Krystallisation eintreten könne und werde. — Eine Beziehung zwischen Rotationsvermögen und *Hemicdrie* existirt nach Ihm nicht. — Endlich constatirte Er, dass bei *isomorphen Salzen* dasjenige die besten pseudosymmetrischen Formen und die regelmässigsten Polarisationserscheinungen giebt, welches das geringste *Molekulargewicht* zeigt.

Aus einem längeren Aufsätze von Demselben<sup>2)</sup> über *Isomerie* und *Polymorphismus* ist hervorzuheben, daß Derselbe

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 340 bis 417. — <sup>2)</sup> Bull. soc. min. 1885, Nr. 8.

mit Recht die unbestimmten Ausdrücke: physikalische und geometrische Isomerie (Rechts- und Linkswensäure) verwirft, zumal sie lediglich hypothetischer Art sind. Denn obschon die bekannten Isomeren im engeren Sinne (*Metamerie*) sich meistens nicht nur durch die chemische Verschiedenheit, sondern auch durch die physikalische unterscheiden, so giebt es doch Fälle, in welchen die physikalischen Unterschiede überaus gering, wie auch solche, in welchen die chemischen es sind, ohne daß man doch im ersteren Falle zwischen einer besonderen Art von Metamerie unterscheidet. Man kann zudem, da chemische und physikalische Unterschiede durchaus nicht genau aus einander zu halten sind (z. B. für Structur- und Molekülverbindungen), weder im einen, noch im andern Sinne zuverlässig die Wahl treffen. — Polymorphismus ist genügend, zumal durch die Unterabtheilungen Di- und Trimorphismus charakterisirt, als daß hierauf besonders zu recurriren wäre; dagegen ist nach Ihm die *Allotropie* nicht direct dem Polymorphismus, sondern mehr der Isomerie (im weiteren Sinne) zu subordiniren. Es handelt sich bei dieser nicht wesentlich um Krystallstructur, sondern wahrscheinlich um Verschiedenheit der Molekulargrößen (rother und amorpher Phosphor). Jedenfalls kann sie einen Platz zwischen dem Polymorphismus und der Isomerie beanspruchen, da die sogenannten allotropen Körper bald mit einander polymorph, bald isomer erscheinen. Ob überhaupt die Isomeren (Metameren) eine gleiche Krystallform haben können oder müssen, darüber ist bis jetzt Bestimmtes nicht auszusagen. Es wird Sache der Zukunft sein, darüber zu entscheiden.

G. Brügelmann<sup>1)</sup> hat eine neue<sup>2)</sup> Entgegnung auf die Angriffe von C. Marignac<sup>3)</sup> und O. Lehmann<sup>4)</sup> gebracht, in welcher Er, wie früher, das Mitscherlich'sche Gesetz des *Isomorphismus*, in Zweifel zieht. Neue Gesichtspunkte oder That-sachen sind aus der Abhandlung nicht hervorzuheben.

---

<sup>1)</sup> Krystallisation und physikalische Bindung, Leipzig, 1886. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 6. — <sup>3)</sup> Dasselbst 4. — <sup>4)</sup> Ber. 1884, 2885; in den JB. nicht übergegangen.

Nach E. Mallard<sup>1)</sup> erhält man oft durch Verdunsten einer Lösung von *chlorsaurem Natrium* auf dem Objectträger statt der gewöhnlichen (hexaëdrischen) Krystalle labile Rhomboëder, die mit denen von Kalkspath und *salpetersaurem Natrium isomorph* sind. Auch fand Er, daß eine heiß gesättigte Lösung von salpetersaurem und chlorsaurem Natrium Mischkrystalle absetzt, welche 11 Proc. Chlorat enthalten und Rhomboëder vorstellen, welche negativ einaxig sind und ebenso stark doppelbrechend, wie das reine Nitrat. Nicht nur die Natriumsalze, sondern auch die *Kaliumsalze* von *Chlorsäure* und *Salpetersäure* geben Mischkrystalle, wonach also die Alkalisalze dieser Säuren isomorph erscheinen. — An obige und ähnliche Fälle von *Isomorphismus* anschließend, entwickelte Er eine Hypothese (welche an dieser Stelle nur angedeutet werden kann), wonach das Molekularnetz, welches durch die Gravitationscentren der *Moleküle* bestimmt wird, für alle Krystalle ein kubisches oder nahezu kubisches sei.

Einer Untersuchung von E. Scachi<sup>2)</sup> zufolge ist eine von Mauro dargestellte Verbindung: *Fluoroxymolybdän-Fluorammonium*,  $\text{MoO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ <sup>3)</sup>, *isomorph* mit der seinerzeit von Marignac<sup>4)</sup> erhaltenen Niobverbindung: *Fluoroxyniob-Fluorammnium*,  $\text{NbOFl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ , und Wolframverbindung: *FluoroxYWolfram-Fluorammonium*,  $\text{WO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ . Ersterer Körper zeigt rechteckige Tafeln oder Prismen des rhombischen Systems mit dem Axenverhältniß:  $a : b : c = 0,8413 : 1 : 1,01642$ ; auch mit dem *Hypo-fluoroxymolybdän-Fluorammonium*,  $\text{MoOFl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ , ist er isomorph. Letzteres besitzt die Axenverhältnisse:  $a : b : c = 0,8430 : 1 : 1,10200$ .

G. Wyrouboff<sup>5)</sup> hob zwei auffallende Beispiele von *Isomorphismus*, nämlich von *traubensaurem Ammon* mit *traubensaurem Thallium* und von *weinsaurem Ammon* mit *weinsaurem Thallium* hervor. Bei ersterem Salz, welches wasserfrei, also gemäß der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$  krystallisirt, ist monoklin.  $a : b : c = 0,4985 : 1 : 1,6673$ ,  $\gamma = 90^\circ 19'$ . Beobachtete Flächen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 654 (Ausz.). — <sup>2)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 537. — <sup>3)</sup> Dem Kaliumsalz (JB. f. 1882, 323) entsprechend. — <sup>4)</sup> JB. f. 1865, 205. — <sup>5)</sup> Bull. soc. min. 9, Nr. 4 (1886).



(001), (110), (120), (011), (021), (031), (111), ( $\bar{1}21$ ). Beobachtete Winkel  $(021):(021) = 118^\circ 12'$ ,  $(\bar{1}21):(\bar{1}21) = 123^\circ 26'$ ,  $(\bar{1}21):(021) = 156^\circ 23'$ . Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit, ferner energische Doppelbrechung; Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene; die spitze positive Bissectrix macht einen Winkel von  $12^\circ 11'$  mit einer Normalen auf (001) und von  $77^\circ 8'$  mit einer solchen auf (100).  $2V = 60^\circ 54'$  roth;  $\mu = 1,564$  roth. Dispersion  $\rho \angle v$ . Dichte 1,601. Das *traubensaure Thalliumoxydul* ist bereits von Lamy und Descloizeaux<sup>1)</sup> untersucht und als dimorph erkannt worden. Wyruboff erhielt monokline Krystalle vom Axenverhältnisse  $a : b : c = 0,5305 : 1 : 1,7310$  mit  $\gamma = 90^\circ 27'$ . Beobachtete Flächen: (001), (100), (250), (458), (101), ( $\bar{1}01$ ), (252), ( $\bar{2}52$ ) und (251); beobachtete Winkel:  $(250):(250) = 69^\circ 24'$ ,  $(001):(250) = 90^\circ 15'$ ,  $(101):(100) = 118^\circ 18'$ . Spaltbarkeit vollkommen nach (101). Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene; die positive, spitze Bissectrix macht einen Winkel von  $94^\circ 50'$  mit einer Normalen auf (001) und von  $5^\circ 23'$  mit einer solchen auf (100).  $2V = 88^\circ 30'$  roth;  $\mu = 1,800$  roth. Die Dichte beträgt bei  $15^\circ$  4,803. Obschon nun beide Salze nach dem Krystallsystem, dem Axenverhältniß und der Gröfse des Neigungswinkels der allgemeinen Ansicht nach isomorph sind, so krystallisiren sie doch im eigentlichen Sinne nicht zusammen, welches indeß durch ihre sehr erheblich verschiedene Löslichkeit erklärt wird. Krystallisirt man sie derart, daß man nur wenig Substanz von beiden Salzen nimmt, so erhält man einerseits Krystalle, welche 17,43 bis 18,19 resp. 32,96 Proc. Thalliumsalz enthalten und mehr in der Form des Ammoniumsalzes erscheinen, oder solche, die 4,4 und 10,6 Proc. Ammoniumsalz einschließen und die Form des (gewöhnlichen, obigen) Thalliumsalzes zeigen. — *Weinsaures Ammonium* ist seinerzeit von Rammelsberg<sup>2)</sup> u. A. krystallographisch bestimmt worden. — Neutrales *weinsaures Thallium-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1867, 255. — <sup>2)</sup> JB. f. 1855, 473; Grailich, JB. f. 1858, 281; wo statt *ameisensaures Ammon* zu lesen ist: *weinsaures Ammon* (vergl. JB. f. 1859, 286).

*oxydul* soll nach Lamy und Descloizeaux<sup>1)</sup> mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O krystallisiren, welches aber von Wyruboff niemals beobachtet werden konnte. Es ist wie das Ammoniumsalz monoklin; Letzterer fand  $a : b : c = 0,5738 : 1 : 1,6844$ ;  $\gamma = 93^\circ 17'$ ; beobachtete Flächen: (100), (120), (101), ( $\bar{1}01$ ), (141) und ( $\bar{1}41$ ); beobachtete Winkel: (120) : (120) =  $130^\circ 9'$  (101) : (100) =  $122^\circ 18'$  ( $\bar{1}01$ ) : (100) =  $117^\circ 22'$ . Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit; die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene; die spitze negative Bisectrix macht einen Winkel von  $11^\circ$  mit einer Normalen auf (100) sowie von  $51^\circ 38'$  mit einer solchen auf ( $\bar{1}01$ ); es zeigt eine äusserst energische Doppelbrechung. Die Dispersion ist beträchtlich;  $2H = 59^\circ 30'$  roth sowie  $64^\circ$  blau (beim Ammoniumsalze sind die optischen Axen der Symmetrieebene parallel;  $2H = 42^\circ 38'$ ). Die Dichte beträgt 4,740. Diese Tartrate krystallisiren mit grosser Leichtigkeit zusammen und zwar mit den Flächen des Ammoniumsalzes, welches auch (wie demnach der Mischkrystall) Spaltbarkeit nach (001) besitzt. Der Gehalt an Thalliumsalz wurde zu 10,3 resp. 75,8, resp. 88,7 Proc. gefunden, ohne dafs deshalb die Krystallstruktur sich änderte. — Obige Beispiele geben Wyruboff Veranlassung, sich über die Unvollständigkeit der Definition des *Isomorphismus* zu ergehen, wonach die verlangten, sogenannten ähnlichen Formen in viel zu weiten Grenzen schwankten, dass die Zulassung der „labilen“ Modificationen unvernünftig sei, und dass die Mitscherlich'schen Erkennungszeichen des „Zusammenkrystallisirens in allen Verhältnissen“ ebenfalls unzutreffend sei.

S. Rideal<sup>2)</sup> untersuchte die Beziehungen von *isomorphen Körpern* zu ihrem *spezifischen Volumen*. Er fand für *arsenige Säure* und *Antimontrioxyd*, welche in Octaëdern wie in Prismen krystallisiren, folgende Zahlen, welche Ihm zeigten, dafs 1) die Differenz in dem spezifischen Volumen der zwei Modificationen der arsenigen Säure mit derjenigen für Antimonoxyd eine ähnliche sei; 2) die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der Octaëder der beiden Verbindungen gleichfalls eine ähnliche

<sup>1)</sup> JB. f. 1868, 253 f. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 589.

sei wie diejenige zwischen den Prismen; sowie 3) diese Differenzen sämtlich gegenüber dem specifischen Volumen sehr kleine Werthe darstellen:

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Octaëder . . . . .	3,706	5,26	53,4	54,7
Prismen . . . . .	4,00	5,57	49,5	51,5

Aehnliche Gesetzmäßigkeiten fand Er, wie aus nachstehenden Zahlen erhellt, zwischen den zwei (zweiachsig und dreiachsig) Modificationen des *Zinnoxyds* (*Zinnstein* und künstliches Zinnoxyd) und der *Titansäure* (*Anatas* und *Brookit*):

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Zweiachsig . . . . .	6,7	3,89	22,4	20,57
Dreiachsig . . . . .	6,72	4,03	22,3	19,8

Hieraus würde ferner zu schliessen sein, dafs *isodimorphe* Substanzen in ihren specifischen Volumen nicht identisch, sondern nur analog sind.

F. Herrmann<sup>1)</sup> berichtete eingehend<sup>2)</sup> über *Mischkrystalle* aus *Chinondihydro-p-dicarbonsäure-Aethyläther*<sup>3)</sup> und *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther*<sup>4)</sup>, von welchen Estern der erstere für sich im rhombischen, letzterer im asymmetrischen System krystallisirt. Die zu gleichen Molekulargewichtsmengen gemischten und sodann aus Aether zur Krystallisation gebrachten Substanzen enthielten Mischkrystalle sowohl des asymmetrischen als des rhombischen Systems; wurden dagegen einerseits 8 Theile Succinylobernsteinsäureäther mit 1 Theil Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther krystallisirt, so beobachtete Er eine einheitliche asymmetrische, sowie bei Anwendung von 1 Theil des ersteren und 2 Theilen des letzteren Esters eine einheitliche rhombische Krystallisation. Sämmtliche asymmetrische Mischkrystalle (selbst aus nicht einheitlichen Krystallisationen) schmolzen bei 124,5°, sämtliche rhombische Krystalle bei 127°, wodurch, abgesehen von dem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2235. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: aromatische Säuren. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 895; siehe auch JB. f. 1883, 1061 (Anm. 3) und 1113 (Chinondihydrürdicarbonsäure-Diäthyläther). — <sup>4)</sup> JB. f. 1875, 536; auch JB. f. 1883, 1112, 1113.

oben bestimmten Verhältniss, die unveränderte quantitative Zusammensetzung derselben dargethan ist. Nicht nur aus Aether, sondern auch aus anderen Lösungsmitteln erhält man die gleichen Mischkrystalle, je nach der Zusammensetzung des Gemisches in einer der beiden oder in beiden Formen. Um die Mischkrystalle sogleich von den gleichgestalteten der einfachen Componenten zu unterscheiden, bedient man sich des Eisenchlorids, welches mit einer alkoholischen Lösung von Succinylobernsteinsäureäther eine intensiv kirschrothe, in ~~ein~~ solchen von Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther, und zwar weniger intensive blaugrüne Färbung hervorbringt.

O. Lehmann <sup>1)</sup> erörterte in Seinen *mikrophysikalischen Untersuchungen*, von welchen der erste Theil an den entsprechenden Stellen der organischen Chemie besprochen werden wird, Allgemeines über folgende krystallographische Gegenstände: *Mischkrystalle*. Von diesen erhielt Er 1) solche von *Chlorammonium* mit *Roseokobaltchlorid*, und 2) solche von *salpetersaurem Ammon* mit *salpetersaurem Roseokobaltchlorid*, beide durch Zusetzen der Rosekobaltsalze zu den entsprechenden heiss gesättigten Lösungen der Ammonsalze. Die Mischkrystalle des Chlorides zeigen anfangs rosenrothe Würfel, welche indess sehr bald zu schiefen parallelliegenden mit sehr unregelmässig gewölbten oder ausgehöhlten Flächen anwachsen. Die „Mischkrystalle“ der Nitrate scheinen keine zu sein, da beim Abkühlen neben den regulären Formen des salpetersauren Ammons grosse dünne, sehr schwach gefärbte Blätter, wesentlich aus letzterem bestehend, auftraten. — In Bezug auf die Arbeiten von Mallard <sup>2)</sup> betreffend die stabile und labile Art der Krystallform ist Er ferner der Ansicht, dass eine *Zwillingsbildung* durch Wärme nicht möglich sei. — Versuche über künstliche Färbungen von *Krystallen* (mit Anilin) ergaben, dass farblose Krystalle sich auch farblos aus den dunklen Lösungen ausschieden, so lange, bis der Farbstoff in Tröpfchen sich ablagerte; in diesem Falle wurde er vom Krystall umwachsen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 389 bis 410; vergl. JB. f. 1883, 2 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 9; f. 1884, 3.

und fand sich danach in grober Vertheilung in diesem vor. Eine gleichmäßige Färbung liefs sich nicht erhalten. — In einem den früheren ergänzenden Aufsatz über das *Krystallwachsthum*<sup>1)</sup> und die *Trichitenbildung*<sup>2)</sup> plaidirte Er für die Annahme einer besonderen *Krystallisationskraft* gegenüber den anderen Molekularkräften. — Indem Er sodann sich über *Siede-* und *Krystallisationsverzüge* erging, brachte Er erstere mit letzteren in Beziehung. Wenn man fortgesetzt die Luft aus einem Apparate, in welchem das Sieden von *Flüssigkeiten* vor sich geht, entfernt, so können sehr hohe Siedeverzüge hervorgebracht werden; so dafs z. B. in einer kleinen Glaskugel von 6 mm Durchmesser *Schwefelkohlenstoff* bis auf 200° erhitzt werden konnte, ohne dafs Sieden eintrat. Dafs nun oberhalb dieser Temperatur die Flüssigkeit ins Sieden gerieth, erklärte Er durch die Annahme, dafs sich bei 200° die Luft nur an einzelnen Punkten auszuschcheiden beginne. Dafs aber dieses vor sich gehen könne, erklärte Er durch die weitere Annahme, dafs an solchen Orten eine gröfsere Anzahl Luft- oder Dampfmoleküle (etwa 100) zusammenstossen. Dieses Zusammentreffen innerhalb der Flüssigkeitsmoleküle dürfte im Allgemeinen sehr selten sein und in Folge dessen eine Dampfblase sich in der Regel erst nach längerem Warten bilden können und umgekehrt ein Siedeverzug nach längerem Warten von selbst verschwinden. Von obigen Betrachtungen ausgehend, erklärte Er nun auch die Bildung einer *übersättigten Lösung* resp. den *Krystallisationsverzug* in einer solchen und betrachtet demzufolge die Aufhebung der Uebersättigung (natürlich bei Abschlufs der Luft, ohne Berührung mit einem Krystall u. s. w.) als bedingt durch das Zusammentreffen einer gröfseren Zahl der Moleküle des in der Flüssigkeit vertheilten festen Körpers an einem Punkte der Lösung. — Im Uebrigen berichtete Er allgemein noch über folgende, mit obigen Untersuchungen theilweise zusammenhängende Beobachtungen, die indafs hier nur erwähnt werden können: *Mikrophotographie* chemischer Präparate; Vorwärmen und Conserviren von Präparaten; Oberflächenspannung und Lichtreflexion

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 4 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 5.

an *Schlieren*; Aenderung der *Löslichkeit* durch *Druck* und kritische Umwandlungsproducte; *Farbstoffabsorption* durch quellbare Körper; *Löslichkeit* an verschiedenen *Krystallflächen* (die sich als *nicht* ungleichmäfsig herausstellt); *Steighöhen* in mikroskopisch engen *Capillaren* (welche bis zu 5 atm. Druck anwächst); mikroskopische Bestimmung der *Dampfension*, der *thermischen Ausdehnung* von *Flüssigkeiten*, der *Compressibilität*, der *Elasticität* von *Krystallen*; ferner über flüssige *Kohlensäure* als *Druckerzeuger*, sowie eine nichtmetallische, aber metallisch (d. i. *wärme-*) *leitende Flüssigkeit*. Als letztere erwies sich *Eisenoxyduloxyd*. — Endlich erwähnte Er noch (was, obschon nicht hierher gehörig, im Anschluss an obige Arbeiten besprochen werden mag) zwei Erscheinungen, von denen die eine die *Dissociation* des *Magnesium-Platincyanürs*<sup>1)</sup> in wässriger Lösung, die andere die *Krystallisation* blauer Krystalle aus einer kaum gefärbten Lösung betraf. Wenn man die rothen ( $7\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden) Krystalle des Cyanürs in gesättigter Lösung erhitzt, so verwandeln sie sich in die wasserärmeren (mit  $5\text{H}_2\text{O}$ ) gelben (durch Farbänderung der Lösung bemerkbar), während nach dem Erkalten die Farbe der rothen wieder erscheint. Erhitzt man bei Gegenwart von Alkohol, so wird die Lösung farblos (Bildung der Verbindung mit  $2\text{H}_2\text{O}$ ). Die *Krystallisation* blauer Krystalle aus kaum gefärbter Lösung erhält man mittelst *Anilin-Kobaltchlorür* derart, dass man ein Tröpfchen Anilin und ein wenig Alkohol mit Kobaltchlorür in gesättigter Lösung zusammenbringt resp. erkalten lässt. Die Krystalle sind gewöhnlich sphärolithisch verzweigt.

### Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

Berthelot<sup>2)</sup> schrieb eine grössere Abhandlung: über die *Chemie der Egypter*, welche wesentlich als Ergänzung zu seinem,

<sup>1)</sup> Vergl. JB. f. 1870, 201. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 5 bis 65.

schon kurz besprochenen <sup>1)</sup> Werke dient. Wesentlich werden da die Vorschriften des früher in Theben aufbewahrten 9. *Papyrus* ägyptischen Ursprungs, sowie diejenigen des 10. Leidener *Papyrus* besprochen und erläutert, welcher letztere 111 Capitel für die Bereitung, Reinigung und das „Tingiren“ der Metalle sowie über ihre Eigenschaften besitzt. Auch die Recepte des Pseudo Democrits über die Goldbereitung werden darin angeführt.

Ch. E. Munroe <sup>2)</sup> veröffentlichte eine Schrift: Index für die Literatur der *Explosivstoffe*. — H. C. Bolton <sup>3)</sup> kritisirte die Abkürzungen der gebräuchlichen *Journale*, welche, wie zugegeben werden kann, weder einheitlich sind noch einer bestimmten Richtschnur folgen.

H. C. Bolton <sup>4)</sup> hat vor der New Yorker Akademie der Wissenschaften einen eingehenden Vortrag über die neueren *Fortschritte in der Chemie* gehalten, in welchem theoretische Lehren und Hypothesen ebenso wie die praktischen Entdeckungen auf dem gesamten Gebiete unserer Wissenschaft besprochen werden und daneben auch statistische Angaben über die internationale chemischen Gesellschaften sich finden.

Die „*Schwingungsknoten-Theorie*“ von N. M. Teplov <sup>5)</sup> ist nunmehr <sup>6)</sup> in einer zweiten Lieferung erschienen, in welcher die Erscheinungen der *Hydratation* sowie der *Krystallisation* besprochen werden.

In einem Aufsatze von Colson <sup>7)</sup> über einige Beziehungen zwischen *Chemie* und *Physik* stellte Dieser zunächst ein paar Gesetzmäßigkeiten zwischen *Dichte* (*D*) und *spec. Wärme* (*C*) bei *Xylolderivaten* fest. Für die isomeren *p-Xylylenbromide*, *-chloride* und *-tetrachloride* constatirte Er, daß das Product *D.C* eine ziemlich gleiche Zahl vorstelle:

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 4. — <sup>2)</sup> Baltimore, J. Friedenwald. 1886. — 42 Seiten. — <sup>3)</sup> Appendix to report of committee of indexing chemical Literature 1886. — <sup>4)</sup> Recent progress in chemistry; reprinted from the Transactions of the New York Academy of Sciences 5, No. 6. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 4. — <sup>6)</sup> St. Petersburg 1886, 136 Seiten. — <sup>7)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 2.



<i>Xylylenbromide</i>	<i>D</i> bei 0°	sp. W. zwischen 0 u. 50°	<i>D . C</i>
aus p-Xylol	2,012	0,180	0,362
„ o-Xylol	1,988	0,183	0,363
„ m-Xylol	1,959	0,184	0,360
<i>Xylylenchloride</i>			
aus p-Xylol	1,417	0,282	0,399
„ o-Xylol	1,393	0,283	0,395
<i>Xylylentetrachloride</i>			
aus p-Xylol	1,606	0,242	0,393
„ o-Xylol	1,601	0,240	0,390

Ferner stellte Er fest, daß die (obigen?) *Isomeren* unter einem bestimmten Druck den gleichen *Ausdehnungscoefficienten* besitzen; und da nach Moutier<sup>1)</sup> bei Körpern, welche unter gleichem Druck und Volum gleichen Ausdehnungscoefficienten haben, auch das Product aus specifischer Wärme und Dichte constant ist, so kann man folgern, daß die Stellungsisomeren auch den gleichen Ausdehnungscoefficienten bei constantem *Volum* zeigen. Sodann schloß Er, ausgehend von der Betrachtung, daß die absolute chemische Energie (*Affinität*), wobei also die Körper in einer Temperatur sich befinden, in welcher die Wärmeenergie gleich Null ist (beim absoluten Nullpunkt?), eine Function der Masse und der Entfernung sei — daß, wenn nunmehr die einzelne Masse (bei den *Isomeren*) ebenfalls gleich sei, lediglich die relative Entfernung (Stellungsisomerie) bei der Affinität in Betracht komme. Würde demnach das Paraderivat als dasjenige betrachtet werden, in welchem die Substituenten dem Kerne näher ständen als bei dem Orthoderivat, so würde die Arbeit der Trennung, z. B. des Chlors vom Kern, in der Parareihe größer als in der Orthoreihe sein und in Folge dessen das *Wärmeäquivalent* größer für die Para- als für die Orthoderivate. Da nun ferner die Körper, in welchen die Substituenten am meisten angenähert sind, auch die größere *Dichte* besitzen werden, so wird von zwei Stellungsisomeren diejenige mit größerer Dichte die größte *Bildungswärme* zeigen und, weil oben (für die Halogenderivate des Xylols wenigstens) nachgewiesen ist, daß das Product aus specifischer Wärme und Dichte für zwei Isomere das gleiche ist, so folgt

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Thermochemie.



daraus, daß diejenige Verbindung, welche die kleinste *specifische Wärme* besitzt, auch die größte Bildungswärme hat. Aus Vorstehendem läßt sich für die Darstellung isomerer *Benzolderivate* folgende praktische Lehre ziehen. Da die Menge der entbundenen Wärme bei einer Einwirkung ungefähr ein Maß ist für die Affinität und diese für die Ausbeute der einzelnen Isomeren maßgebend ist, so kann letztere berechnet werden gemäß der Gleichung  $L - L' = f(d - d') = f(C' - C)$ , in welcher  $L$  die Bildungswärme,  $d$  die Dichte,  $C$  die specifische Wärme unter constantem Druck einer Verbindung  $L'$ ,  $d'$ ,  $C'$  die analogen Größen einer isomeren bedeuten. Da nun die specifische Wärme mit der Temperatur ( $T$ ) wechselt, so ist zu setzen:  $L - L' = f(d - d', T)$ , sowie als einfache Annäherungsgleichung  $L - L' = K \cdot T (d - d')$ , wenn  $K$  eine Constante ist. Für *Flüssigkeiten* ist sodann noch zu merken, daß die latente *Schmelzwärme* eine Function der Volumänderung vom festen zum flüssigen Zustande, und daher die Dichte im flüssigen Zustande durch die latente Wärme, d. h. durch eine andere Ursache als die Affinität, beeinflusst ist; es muß also häufig unmöglich sein, bei Flüssigkeiten die Anwesenheit von Isomeren zu constatiren. — Nach Obigem ist es nunmehr erklärlich, weshalb bei der Bildung der Xylole das *m-Xylol* in vorwiegender Menge entsteht, nämlich deshalb, weil seine specifische Wärme die geringste unter den Isomeren ist; einen analogen Grund hat die vorwiegende Entstehung von *p-Xylylenbromid* aus käuflichem Xylol, darin beruhend, daß den erörterten Affinitätsverhältnissen gemäß das Brom leichter ein Para- als ein Ortho- oder Metaderivat bildet.

S. v. Wroblewski<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung: über die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem *gasförmigen* und dem *flüssigen* Zustand der Materie durch die *Isopyknen*, welche eingehender zu besprechen hier nicht der Ort ist, da sie sich mit rein theoretisch-physikalischen Ableitungen befaßt. Es sind darin die Versuche von Amagat<sup>2)</sup>, Jamin<sup>3)</sup>, Cailletet<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Phys. (2) 29, 428. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 70; f. 1880, 62, 63; f. 1882, 55; f. 1883, 73. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 73. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 117, siehe auch Cailletet und Hautefeuille, JB. f. 1881, 45 f., 54.

und namentlich Andrews<sup>1)</sup> einer besonderen Kritik unterzogen.

C. Laar<sup>2)</sup> hat Seine<sup>3)</sup> Hypothese der *wechselnden Bindung* (Möglichkeit mehrerer *Structurformeln* für die gleiche chemische *Verbindung*) nunmehr etwas weiter und präziser entwickelt. Die von Ihm supponirte Anschauung (welche, wie bereits erwähnt, schon in der ursprünglichen Dalton'schen -Atomenlehre enthalten ist) der verschiedenen Ruhelagen für ein bestimmtes atomistisches System nennt er *Tautomerie*, und somit Substanzen, in welchen derartige zeitweilige Verschiedenheiten der Atomstructur angenommen werden können, tautomere Verbindungen. Dieselben lassen sich nach Ihm wesentlich auf zwei Typen, nämlich den der *Triaden* und den der *Dyaden*, zurückführen, von denen sich ersterer Typus charakterisirt durch eine Reihe von drei (oder auch fünf oder sieben) mehrwerthigen Atomen, welche durch eine abwechselnd einfache oder doppelte Bindung zusammengehalten werden, und wobei nur die endständigen Atome mit Wasserstoff verbunden sind, während beim Typus der Dyaden das Wasserstoffatom abwechselnd an nur zwei mehrwerthige Atome sich heftet. Endlich führte Er auch gemischte Typen (von Dyaden und Triaden) und zwar allgemein von ringförmig geschlossenen Atomgruppierungen ein und stellte für sämtliche Typen eine Reihe von Beispielen (bekannter Verbindungen) auf, welches näher auszuführen indeß hier nicht der Ort ist.

J. D. van der Plaats<sup>3)</sup> empfiehlt, allgemeinen Betrachtungen und Ableitungen zufolge, die hier nicht angeführt werden können, für *Wägungen* die Combination der *Gewichte*: 1, 2, 3, 5. Mit Hülfe dieser (resp. den Decimalen oder Zehnfachen in g) können nicht nur sämtliche Zahlen dargestellt werden, sondern sie hat auch den Vorzug, daß 1. die Anzahl der Gewichte so klein als möglich ist und 2. die Operationen der Wägung möglichst wenig Zeit absorbiren. Auch ist es bei dieser An-

<sup>1)</sup> JB. f. 1870, 25 ff.; f. 1875, 28; f. 1876, 38. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 730 bis 741. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 6. — <sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 5, 215 (Ausz.)

ordnung nicht möglich, daß zwei Gewichte von gleichem Werthe der Wage aufliegen.

In einigen sehr lesenswerthen Aufsätzen hat Th. Carnelley<sup>1)</sup> Betrachtungen über die Ursachen des *periodischen Gesetzes* veröffentlicht. Da die Eigenschaften der „*Elemente*“ sich als denjenigen der *Kohlenwasserstoffradicale* gänzlich analog herausstellen, so werden dieselben mindestens eine Verbindung von zwei einfacheren Körpern repräsentiren. Da ferner (bedingt durch den vierwerthigen Kohlenstoff) die Bindung mit Wasserstoff der einzelnen Radiale aufsteigt bis 4, resp. absteigt bis 1, muß die Periodicität in sogenannten Octaven eintreten, wie sie thatsächlich in dem periodischen System vorhanden ist. Die an- und absteigende *Valenz* ist in gleicher Weise erklärt und endlich auch das Atomgewicht der einzelnen Körper selbst, welches sich mit den einzelnen Kohlenwasserstoffradicalen identisch oder doch nahezu identisch erweist. Er ist endlich der Ansicht, daß die metallischen „*Elemente*“ zusammengesetzt sind aus Kohlenstoff und dem (*Licht*)äther, welchem letzteren er den damit angestellten Berechnungen zufolge das Atomgewicht —2 giebt; die drei Urelemente wären dann Kohlenstoff, Wasserstoff und Aether.

J. E. Reynolds<sup>2)</sup> erläuterte eine Zeichnung, die Er als Hilfsmittel für die Demonstration des *periodischen Gesetzes* in Vorlesungen benutzte. Die dabei besprochenen Eigenthümlichkeiten des letzteren enthalten nichts Neues. Für die Erläuterung der Gesetzmäßigkeit stellte Er die Reihen nach steigendem Atomgewichte nicht in horizontaler, sondern in verticaler Anordnung auf und zwar ansteigend von unten nach oben. — Hierzu bemerkte W. Spring<sup>3)</sup>, daß Er diese Methode bereits seit längerer Zeit für Vorlesungen ausgearbeitet habe und danach demonstrire.

Aus einem längeren Aufsatz von F. Urech<sup>4)</sup> über die Grundformel der *chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*<sup>5)</sup>, welcher

---

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 157, 169, 183, 197. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 1; Monit. scientif. [3] 16, 1283. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3092. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1700. — <sup>5)</sup> Siehe z. B. Berthelot und St. Giles, JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386; Guldberg u. Waage, JB. f. 1879, 22 f.; Urech, JB. f. 1885, 14 f. Potilitzin, JB. f. 1881, 12 ff.; f. 1882, 11 f.; f. 1883, 13.

im Uebrigen auszugsweise nicht gebracht werden kann, ist wesentlich hervorzuheben, daß folgende, von verschiedenen Forschern für einfache Reactionen zweier Ingredienzien abgeleitete Grundgleichungen, wenigstens 1) und 3), nicht völlig genügen, sondern durch die nachfolgenden zu ersetzen sind. Diese (Differenzial-) Gleichungen beziehen sich auf zwei Fälle: 1) reactionsäquivalente Mischung, 2) geringer Ueberschufs des einen Ingredienzes und 3) grosser Ueberschufs desselben: 1)  $d\bar{u}/dt = ku^2$  resp.  $kt = (u_0 - u)/(u_0 \cdot u) = u/(u_0 \cdot u)$ ; 2)  $du/dt = ku \cdot v$  resp.  $Kt = \log \text{nat} (u_0/u \cdot v/v_0)$  und 3)  $d\bar{u}/dt = ku$  resp.  $kt = \log \text{nat} (u_0/u)$ . Diese Gleichungen stehen zu einander ohne Vermittelung, obschon von einem grossen Ueberschufs des einen Ingredienzes eine *continuirliche* Abnahme bis zu der reactionsäquivalenten Mischung und hierauf relative stetige Zunahme des anderen Ingredienzes stattfindet; es sind daher die Integralformeln von so überaus verschiedener Form nicht naturgemäfs. Ausserdem ist Gleichung 1) ungenau und Gleichung 3) unvollständig, da sie, obschon für den Umsatz zweier Ingredienzien aufgestellt, dennoch nur eines davon enthält. Demzufolge sind Gleichung 1) und 3) umzuformen, so daß die sämtlichen nunmehr lauten:

$$\begin{aligned} \text{I. } \frac{d\bar{u}}{dt} &= ku \cdot (u^1 + \Delta u^1) \text{ resp. } Kt = \log \text{nat} \left( \frac{u_0}{u} \cdot \frac{u^1 + \Delta u^1}{u_0^1 + \Delta u^1} \right), \\ \text{II. } \frac{d\bar{u}}{dt} &= ku \cdot v \quad \quad \quad \text{,, } Kt = \log \text{nat} \left( \frac{u_0}{u} \cdot \frac{v}{v_0} \right), \\ \text{III. } \frac{d\bar{u}}{dt} &= ku \cdot \infty u^1 \quad \quad \quad \text{,, } Kt = \log \text{nat} \left( \frac{u_0}{u} \cdot \frac{u + \infty u^1}{u_0 + \infty u^1} \right). \end{aligned}$$

Hierin bezeichnet  $\infty$  einen sehr grossen,  $\Delta$  einen minimalen Ueberschufs,  $v$  ein Ingredienz sowohl von anderer Art als  $u$ , als auch in nicht reactionsäquivalentem Verhältniss damit angewendet;  $u^1$  eine mit  $u$  reactionsäquivalente Menge Ingredienz, die, wenn auch nicht ungleicher Art, so doch von etwas abweichendem dynamischem Charakter; im letzteren Sinn kann schon ein minimaler, über das Reactionsäquivalent hinausgehender Betrag wirken, weshalb der Gleichung I. eben der Differenzialwerth  $\Delta u^1$  hinzugefügt wurde. Die Abänderung von Gleichung 3) in Gleichung III.

hat wenig praktischen Werth, da der Quotient  $(u + \infty u^1)/(u_0 + \infty u^1)$  sich um so mehr der Einheit nähert, je gröfser  $\infty u^1$  gegenüber  $u$  und  $u_0$  ist. Es lassen sich nun die Gleichungen I., II., III. in ein gemeinsames Differenzial resp. in ein gemeinsames Integral zusammenfassen, wonach man hätte:

$$\text{IV. } \frac{d\bar{u}}{dt} = ku \cdot \int_0^\infty du^1 \text{ und } Kt = \log \text{ nat} \left[ \frac{u_0}{u} \left( \frac{u^1 + \sum_0^\infty \Delta u^1}{u_0^1 + \sum_0^\infty \Delta u^1} \right) \right].$$

J. J. Hood<sup>1)</sup> behandelte die sogenannte „Theorie der *fractionirten Fällung*“, d. h. Er suchte vom allgemein theoretischen Standpunkte aus die *Verwandtschaftsgrößen* zu messen, mit Hülfe welcher ein Gemisch ähnlicher Salze durch die gleiche Base in verschiedene Mengen der einzelnen Componenten zersetzt resp. von ihr ausgefällt wird. Hierfür führte Er eine Art von Affinitätscoefficienten oder vielmehr eine Gröfse ( $\varepsilon$ ) ein, welche den Widerstand angiebt, welcher von dem Metalloxyd der „stärkeren“, es abscheidenden Base entgegengesetzt wird. Dieser Widerstand ist eine Function der Zeit ( $t$ ), denn nicht nur wird von einem Metalloxyd weniger ausgefällt, wenn  $\varepsilon$  grösser ist, sondern auch, wenn dies für  $t$  statt hat, da ein Salz um so schwieriger zu zersetzen ist, je langsamer die Base desselben aus der Lösung sich abscheidet. Nennt man also zwei in Lösung befindliche Salzmassen  $A$  und  $B$  sowie das Fällungsmittel (die Base)  $C$  und nimmt man an, daß die ausfallenden Massen von Oxyd  $x$  und  $y$  proportional der Zeit sind, in welcher sie entstehen, so lassen sich die Differenzialgleichungen aufstellen:  $dx/dt = 1/\varepsilon \cdot (A - x)(C - p - q)$ , sowie die correspondirende  $dy/dt = 1/\varepsilon' \cdot (B - y)(C - p - q)$ , in welchen  $A - x$  resp.  $B - y$  die unveränderten Salzreste bedeuten und der Ausdruck  $C - p - q$  der Rest ist, welcher von dem Fällungsmittel verbleibt, da für die Bildung von  $x$  davon eine bestimmte Menge  $= p$  und für  $y$  eine andere  $= q$  verbraucht wurde. Da nun  $p = \alpha x$  und  $q = \beta y$  gesetzt werden kann, die ganze Masse

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 119.

des zur Fällung verbrauchten Mittels mithin gleich  $A\alpha + B\beta$  ist, wenn  $C = \frac{A\alpha + B\beta}{\lambda}$  ist, so kommt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} (A - x) \left[ \left( \frac{A}{\lambda} - x \right) \alpha + \left( \frac{B}{\lambda} - y \right) \beta \right] \text{ und}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\varepsilon'} (B - y) \left[ \left( \frac{A}{\lambda} - x \right) \alpha + \left( \frac{B}{\lambda} - y \right) \beta \right].$$

Es verhält sich mithin  $dx/dt : dy/dt = 1/\varepsilon (A - x) : 1/\varepsilon' (B - y)$  oder  $(A - x)^\varepsilon = F(B - y)^{\varepsilon'}$ , und da ebenso  $A^\varepsilon = FB^{\varepsilon'}$ , so resultirt die Gleichung

$$\left(1 - \frac{x}{A}\right)^\varepsilon = \left(1 - \frac{y}{B}\right)^{\varepsilon'}; \text{ woraus folgt } \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\log \left(1 - \frac{y}{B}\right)}{\log \left(1 - \frac{x}{A}\right)}.$$

Letzterer Ausdruck giebt also die Menge der entstandenen Präcipitate,  $x$  und  $y$ , an, in Ausdrücken ihrer basischen Kräfte. Erweist sich bei einem Versuche  $\varepsilon = n\varepsilon'$ , so zeigt dies an, daß, in dem Maße als  $n$  wächst, die Neigung von  $B$ , sich im Niederschlage anzuhäufen, grösser wird; wächst  $n$  mit der Temperatur, so würde in Folge dessen bei der fractionirten Fällung zur Gewinnung der einen resp. der anderen Substanz die Temperatur zu steigern resp. zu verringern sein.

Ist der Bruch  $\varepsilon/\varepsilon'$  nur wenig von der Einheit verschieden, so wird die Trennung zweier entsprechender Verbindungen eine äusserst mühselige; in dem ausserordentlichen Falle, in welchem  $\varepsilon = \varepsilon'$  wäre, wäre eine Trennung überhaupt unmöglich und es würde mithin die complexe Natur einer Substanz auf diesem Wege aufzufinden gleichfalls unmöglich sein. Daß wirklich solche Vorkommnisse existiren, beweist eine Untersuchung von Mills und Bicket<sup>1)</sup>, nach welchen eine Trennung von *Nickel-* und *Mangansulfat* durch Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu bewirken ist; sowie ferner eine ähnliche von Mills und Smith<sup>2)</sup>, welche die Aequivalenz von *Kobalt-* und *Nickelsulfat* zum Gegenstande hatte. Mit der Gleichheit oder

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 10 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 266.

Ähnlichkeit des Atomgewichts von Nickel, Kobalt u. s. w. haben diese Eigenthümlichkeiten nichts zu thun, da trotz der Ungleichheit der Atomgewichte von Samarium, Didym und Lanthan die Trennung dieser Körper eine überaus misliche ist<sup>1)</sup>.

de Landero und Raoul Prieto<sup>2)</sup> führten in einem Aufsatze über die *chemischen Verbindungsgesetze* aus, daß, wenn eine chemische Verbindung betrachtet werden könne als hervorgegangen durch Stofs zwischen den Partikeln der Elemente, welche eine Verbindung bilden; daß, wenn ferner vorausgesetzt werden könne, daß die Partikel eines jeden Elementes mit einer constanten, für sich charakteristischen Schnelligkeit in Bewegung seien, man die Gleichung aufstellen könne:

$$f = \frac{ee'}{2(e + e')} (v \pm v')^2,$$

in welcher  $f$  zunächst die in Calorien ausgedrückte Wärmemenge bezeichnet, welche durch eine Verbindung entwickelt wird und die ein Aequivalent für den Verlust der Energie resp. der lebendigen Kraft vorstellt.  $e$  und  $e'$  der Gleichung bezeichnen die Aequivalentgewichte der verbundenen Elemente,  $v$  und  $v'$  die *thermodynamischen Constanten*, d. h. diejenigen für jedes Element constanten Mengen, welche ihren eigenthümlichen Geschwindigkeiten proportional sind. Die Richtigkeit der durch die Gleichung ausgedrückten Gesetzmäßigkeit wurde dargethan durch die Berechnung von  $v \pm v'$  der umgeformten Gleichung:

$$v \pm v' = \sqrt{2f \cdot \frac{e + e'}{ee'}},$$

mittelst der für einige Metallbromide und -jodide, auch Quecksilberamalgame u. s. w. früher gefundenen Bildungswärmen; aus den derart erhaltenen Zahlen berechneten sie sodann die Constanten  $v$  resp.  $v'$  für eine Reihe von Elementen, deren Werthe in der folgenden Tabelle, und zwar im Mittel aus mehreren Versuchen, gegeben sind:

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. JB. f. 1880, 294 f. (Marignac), 392 (Auer v. Welsbach); f. 1885, 477 f. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 934.

Metalle . . . .	K	Na	Hg	Br	J	S	Fl
Calorien . . . .	45,221	49,768	9,079	44,171	32,416	47,874	5,223
Metalle . . . .	Ag	Cu	Ca	Al	Zn	Pb	Sr
Calorien . . . .	12,786	4,999	50,800	48,218	13,078	5,155	87,519

D. Mendelejeff<sup>1)</sup> schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über *Contactwirkung*, der leider im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann.

W. Sutherland<sup>2)</sup> schrieb eine lediglich mathematisch-mechanische Abhandlung über das Gesetz der Anziehung zwischen den *Gasmolekülen*, welche übrigens auch im Auszuge nicht wiedergegeben ist.

P. Sabatier<sup>3)</sup> untersuchte bei der *Chromsäure* die Theilung einer *Base* zwischen zwei *Säuren*. Die von Berthelot<sup>4)</sup> gegebenen thermischen Werthe sagen aus, dass die Chromsäure in ihren Salzen nur von der Schwefelsäure, und zwar unter Bildung von Disulfat ausgetrieben wird. Es war deshalb von Interesse zu zeigen, bis zu welchem Grade durch andere Säuren eine *theilweise* Verdrängung stattfindet. Sabatier wendete zu dem Zwecke eine colorimetrische Methode an, indem er sich Normallösungen herstellte, Gemische von Chromat und Dichromat, deren Gehalt an diesen Salzen bekannt war und die mit den Lösungen von Chromat, welche durch Zusatz der nachbenannten Säuren zum Theil in Dichromat übergeführt wurden, colorimetrisch verglichen wurden. Auf die Weise fand Er: *Chlorwasserstoffsäure* giebt eine beinahe völlige Zersetzung, die der Schwefelsäure gleich kommt. Dasselbe gilt von der *Phosphorsäure* und sogar von der *Trichloressigsäure*; *Essigsäure* dagegen bildete nur 0,835 Aeq. Kaliumacetat und analog verhielt sich *Citronensäure*. Durch *Kohlensäure* wurden 0,615 Dicarbonat gebildet, während *Borsäure* fast keine Einwirkung zeigte (0,925 Aeq. neutrales Chromat blieben unverändert).

H. le Chatellier<sup>5)</sup> veröffentlichte weitere Sätze für das *chemische Gleichgewicht*<sup>6)</sup> und zwar betreffend das Princip der

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 456. — <sup>2)</sup> Phil Mag. [5] 22, 81 bis 95. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 169; Bull. soc. chim. [2] 46, 294. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 169. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 1368. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 17 f.; auch f. 1884, 26.



*Aequivalenz.* Ausgehend von dem mechanischen Gesetze, das lautet: zwei Kräfte sind einander gleich, wenn sie in Bezug auf eine dritte gleich sind, stellte Er eine chemische Gesetzmäßigkeit auf: in jedem Gleichgewichtsphänomen bleiben zwei materielle Systeme, welche einem dritten gegenüber äquivalent sind, auch gegenüber einem jeden anderen Systeme äquivalent. Um dies zu erhärten, erinnerte Er daran, dass 1) die Tension des *Wasserdampfes* und der *Salzlösungen* gleich sei bei dem Erstarrungspunkt der letzteren sowie für Eis; 2) die Tension der *Dissociation* des *Chlorhydrats* in Gegenwart von Eis die gleiche sei, wie für die Lösung des Chlors beim Erstarrungspunkt der letzteren; 3) Ist der Coefficient der *Löslichkeit* der gleiche für zwei Hydrate bei ihrem Umwandlungspunkte (? muss wohl heissen dem Punkte der Entwässerung) sowie für den gleichen, festen oder flüssigen Körper bei seinem Schmelzpunkte. 4) Auch die *Zersetzung* der *Salze* durch Wasser gehört hierzu, da die beiden *Antimonoxychloride* nach Seinen Untersuchungen mit einer gleichen sauren Lösung des entsprechenden Antimonchlorids im Gleichgewicht sind bei ihrem Umwandlungspunkte (?). 5) Ferner die Doppelzersetzung der *Salze*. Wenn ein Salz aus einer gesättigten Lösung sich niederschlägt, so stört dieses Präcipitat nicht das Gleichgewicht bei der Umsetzung, da es äquivalent ist seiner gesättigten Lösung. 6) Die Bedingungen des Gleichgewichts werden nicht geändert durch Gegenwart von Körpern, welche die betreffenden Reactionen erleichtern sollen (z. B. durch die Wirkung von anorganischen Säuren bei der Aetherification). — Um obige Gesetzmäßigkeit zu erläutern, nahm er als Beispiel die vermuthete Zersetzung des *kohlensauren Calciums* durch Wasserdampf gemäß der Gleichung:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$ . Dieselbe muss theoretisch ohne Volumänderung vor sich gehen und eine Grenze zeigen, welche unabhängig vom Drucke ist. Bezeichnet man also mit  $p$  die Tension der Kohlensäure sowie mit  $p'$  diejenige des Wasserdampfes, so ist bei einer gegebenen Temperatur  $p/p' = \text{Const.}$  Denkt man sich nunmehr den Druck des Gasgemisches verringert bis zum Augenblicke, wo die Tension der Kohlensäure gleich wird der Disso-

ciationstension  $P$  des Calciumcarbonats, so erfordert das Gesetz der Aequivalenz, daß bei diesem Augenblicke die Tension des Wasserdampfes im Gemische genau gleich ist der Dissociationstension  $P'$  des Calciumhydrats und somit die Gleichung bestehe  $p/p' = P/P'$ . Nun folgen aber die Tensionen dem Annäherungsgesetze:  $\log P = -\frac{K}{P} + C = -\frac{Q}{0,542} \cdot \frac{273}{T} + C$  (I), in welchem

$Q$  die Molekularwärme der Zersetzung repräsentirt. Von diesen zwei Gleichungen kann man in Bezug auf die in Rede stehende Zersetzung ableiten:

$$\log \frac{p}{p'} = -\frac{K-K'}{T} + C-C' = -\frac{Q-Q'}{0,542} \cdot \frac{273}{T} + C-C' \quad \text{(II)}.$$

Die Constanten  $K$  und  $C$  der Gleichung (I) lassen sich leicht mit Hilfe der Dissociationstensionen für Calciumcarbonat berechnen und ebenfalls läßt sich die gleiche Berechnung für das Calciumhydrat machen. Bei  $100^\circ$  ist hiernach die Dissociationstension des Carbonats gleich einer 10 milliardenstel Atmosphäre und diejenige des Hydrats gleich einer millionstel. Man hat daher

für  $100^\circ$  die Gleichung  $\frac{p}{p'} = \frac{10^6}{10^{10}} = \frac{1}{10\,000}$ . Das Experiment be-

stätigte die obigen Voraussetzungen. Kocht man in einem Kühler, dessen Ableitungsrohr abgeschlossen ist, kohlensaures Calcium mit Wasser, so tritt in Gegenwart von Calciumhydrat resp. von gesättigtem Kalkwasser Entwicklung von Kohlensäure ein, welche mittelst Kalkwasser leicht zu erkennen ist.

In einem Aufsatze, betitelt: Ueber die *absolute Neutralität*, plädirt J. R. Duggan<sup>1)</sup> dafür, nicht Lackmus oder andere Indicatoren (da bekanntlich eine Reihe chemisch neutral zu betrachtender Salze alkalisch oder sauer reagiren) zur Messung anzuwenden, sondern den invertirenden Einfluß auf Rohrzucker festzustellen, welcher nach Ostwald<sup>2)</sup> proportional den Affinitätscoefficienten der Säuren ist. Ausgehend von 150 mg Essigsäure, gegenüber deren Wirkung diejenige der übrigen Säuren relativ gemessen wurde, und welche chemisch durch 100 mg Natriumhydrat neutralisirt werden,

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 211; Chem. News 54, 68, 80. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 20 ff.

fund Er folgende Werthe derselben, welche den gleichen invertirenden Effect wie 150 mg Essigsäure ausübten. Neben den Aequivalenten NaOH in Milligrammen sind noch diejenigen Mengen NaOH angegeben, welche den in Klammern beigefügten Säuremengen entsprechen, sowie die entsprechenden Verhältniszahlen in Procenten:

Säuren	Inversion des Rohrzuckers		Aeq. NaOH in Milligramm für die in Klammern beigefügten Mengen Säure	Verhältniss in Procent
	Betrag in Milligramm	Aeq. NaOH in Milligramm		
1) einbasische:				
Ameisensäure . . . . .	13,8 ( 14,4)	12	12,5	104
Essigsäure . . . . .	150 (150 )	100	100	100
Propionsäure . . . . .	255 (246 )	138	183	96,4
Isobuttersäure . . . . .	286 (273 )	130	124	95,4
Milchsäure . . . . .	26,1 ( 27 )	11,6	12	103
Benzoësäure . . . . .	85 ( 82,4)	27,9	27	96,4
Phenyllessigsäure . . .	125 (129 )	37,3	38	102
2) zweibasische:				
Oxalsäure . . . . .	3,71 ( 6,3)	3,3	5,6	169
Bernsteinsäure . . . . .	66,4 (109 )	45	74	164
Brenzweinsäure . . . . .	57,8 ( 99 )	35	60	171
Aepfelsäure . . . . .	20,8 ( 38,5)	12,4	23	185
Weinsäure . . . . .	10,9 ( 18,4)	5,8	9,8	169
Fumarsäure . . . . .	10,9 ( 18,3)	7,5	12,6	163
o-Phtalsäure . . . . .	11,6 ( 42,5)	5,6	20,5	366
3) dreibasische:				
Citronensäure . . . . .	15,7 ( 46,4)	9,8	29	296

Die in Klammern zugefügten Zahlen sind diejenigen Milligramme Säuren, welche (gegenüber 150 mg Essigsäure) zeigen, wie groß ihr relativer verzögernder Einfluss auf die Bildung von *Maltose*

aus Stärke durch Diastase ist, und zwar im Betrage von 50 Proc. Wird nun dieses als Norm für ihre relativ *neutralisirende Wirkung* genommen, so zeigt sich gemäß der obigen Tabelle, daß bei *einbasischen Säuren* die neutralisirende Wirkung fast gleich ist ihrer *Affinitätswirkung* (gemessen durch die invertirende Kraft). Bei *zweibasischen* Säuren dagegen wurde keine Uebereinstimmung zwischen der Einwirkung auf Diastase und der auf Rohrzucker gefunden; im Gegentheil war die invertirende Wirkung sehr viel größer als jene. Die *dreibasische* Citronensäure zeigte fast das Dreifache an invertirender gegenüber der Wirkung auf Diastase. Die Salze der mehrbasischen Säuren sind hiernach alkalischer als die der einbasischen. Es zeigt sich dies auch an den Salzen der *Phosphorsäure*, dessen (im Sinne der Substitution ihrer Wasserstoffe) normales Natriumsalz alkalisch reagirt und das schwierig zu bereiten ist. — Auch Alkohol scheint eine verzögernde Wirkung auf die Maltosebildung durch Diastase zu haben. — Zum Schlusse Seiner Betrachtungen weist Er darauf hin, daß die völlige Vertretung der Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure nicht immer ein neutrales Salz bilde, sondern (bekanntlich) in Wahrheit manchmal ein basisches, ebenso wie umgekehrt nicht immer ein saures, sondern vielmehr manchmal ein neutrales Salz durch unvollständige Vertretung der Säurewasserstoffe entsteht (Natriummonocarbonat).

H. Landolt<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure*, zum Theil in Gemeinschaft mit Antrick, fortgesetzt. Er fügte der früher<sup>3)</sup> gegebenen Tabelle noch einige Daten hinzu, die füglich übergangen werden können, mit Ausnahme einer kleinen Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältniß von schwefliger Säure zu Jodsäure zu Wasser war:  $3\text{SO}_2 : n\text{HJO}_3$  zu  $45\,000\text{H}_2\text{O}$  und in welcher Reihe das  $n$  um einen sehr kleinen Betrag wuchs. Ein Theil dieser Beobachtungen ist früher schon publicirt:

---

<sup>1)</sup> Berl. Akad. Ber. 1886, 193; auch Ber. 1886, 1317 bis 1365, wo zugleich über die früheren Untersuchungen berichtet wurde. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, 23 f.

Anzahl Mol. $\text{HJO}_3$ auf 3 Mol. $\text{SO}_2$	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
Mittlere beobachtete Zeit in Sec. . . .	58,77	52,89	47,84	43,55	39,86	36,68	33,83

Zur Ableitung einer allgemeinen Formel aus diesen sowie den früheren Daten erschien es zweckmässig, den Begriff der Concentration einzuführen, und wurde in der Folge mit der Concentration der schwefligen resp. der Jodsäure,  $C_s$  resp.  $C_J$ , die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen verstanden, welche in 1 ccm Flüssigkeitsmischung enthalten war. Vorläufige Rechnungen ergaben sodann, daß von den Producten  $C_J \cdot t$  ( $t = \text{Oxydationsdauer}$ ) und  $C_J^y \cdot t$  das erste eine mit zunehmendem  $C_J$  fallende, das zweite eine steigende Reihe gab, und daß daher gesetzt werden konnte  $C_J^y \cdot t = \text{Const.}$  ( $= k$ ), falls in diesem Ausdruck  $y$  einen zwischen 1 und 2 liegenden Exponenten bedeutete. Da ferner aus den Versuchsreihen zu ersehen war, daß, wenn die Concentration der Jodsäure um eine gegebene Gröfse sich vervielfachte, die Reactionsdauer in einem constanten Verhältniß abnahm [ $C_{J'}/C_J = p$  und  $t/t' = q$ ], so liefs sich die obige Beziehung durch die Gleichung  $f(C_J) - qf(pC_J) = 0$  repräsentiren. Wird sodann  $f(C_J) = C_J^{-y}$  gesetzt, so hat man:  $C_J^{-y} = q(pC_J)^{-y}$ ; woraus folgt  $q \cdot p^{-y} = 1$ , sowie  $p^y = q$  und endlich

$$y = \frac{\log q}{\log p} = \frac{\log t' - \log t}{\log C_{J'} - \log C_J}.$$

Die erhaltenen Werthe für  $y$  und  $k$  lieferten bei Einsetzung in die obige Formel, welche auch zu schreiben ist:  $t = k/C_J^y$ , beinahe völlige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zeiten, und zwar ergab sich 1) für das Mischungsverhältniß:  $3 \text{ SO}_2 : n \text{ HJO}_3 : 30\,000 \text{ H}_2\text{O}$ , sowie der constanten Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 5,561$  der Ausdruck:  $t = 72,82/C_J^{1,429}$  Secunden; 2) für das Mischungsverhältniß:  $3 \text{ SO}_2 : n \text{ HJO}_3 : 45\,000 \text{ H}_2\text{O}$ , mit der constanten Concentration der

schwefligen Säure:  $C_s = 3,708$ ,  $t = 160,14/C_j^{1,627}$  Sec.; 3) für das Verhältniß:  $3 \text{ SO}_2 : n \text{ HJO}_3 : 60\,000 \text{ H}_2\text{O}$ , mit der constanten Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 2,781$ ,  $t = 210/C_j^{1,667}$  Sec.; 4) für das Mischungsverhältniß endlich:  $3 \text{ SO}_2 : n \text{ HJO}_3 : 45\,000 \text{ H}_2\text{O}$ , mit der constanten Concentration der schwefligen Säure:  $C_s = 3,710$ ,  $t = 161,97/C_j^{1,641}$  Sec. Aus diesen Zahlen wurde [mit Ausnahme der Versuchsreihe 1), in welcher die Beobachtungsfehler größer als in der anderen Reihe sein konnten] für  $y$  der mittlere Werth  $= 1,642$  abgeleitet. — Ferner wurde die Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesamtconcentration der Mischungen bei constantem Molekularverhältnisse zwischen *schwefliger Säure* und Jodsäure, sowie der constanten Temperatur  $20^\circ$  vorgenommen. Folgendes waren die Versuchsergebnisse eines constanten Molekularverhältnisses von:  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1$ .

Molekularverhältniß:  $3 \text{ SO}_2 : 3 \text{ HJO}_3$ .

Mol.-Verh. v. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	75 000	70 000	65 000	60 000 <sup>1)</sup>	55 000
Angewandt in g . .	0,09048 $\text{SO}_2$	0,09053 $\text{SO}_2$	0,11226 $\text{SO}_2$	—	0,12945 $\text{SO}_2$
	0,34840 $\text{HJO}_3$	0,34851 $\text{HJO}_3$	0,30819 $\text{HJO}_3$	—	0,35537 $\text{HJO}_3$
	635,80 $\text{H}_2\text{O}$	593,69 $\text{H}_2\text{O}$	688,66 $\text{H}_2\text{O}$	—	607,03 $\text{H}_2\text{O}$
Concentration $C_s = C_j$ . .	2,226	2,386	2,568	2,782	3,035
Mittlere Zeit in Sekunden	68,78	57,75	47,49	38,28	30,96
Nr. der Mi- schungen .	1	2	3	4	5

Mol.-Verh. v. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	50 000	45 000 <sup>2)</sup>	40 000	35 000	30 000
Angewandt in g . .	0,13002 $\text{SO}_2$	—	0,13013 $\text{SO}_2$	0,13775 $\text{SO}_2$	0,15720 $\text{SO}_2$
	0,35092 $\text{HJO}_3$	—	0,35722 $\text{HJO}_3$	0,37815 $\text{HJO}_3$	0,43156 $\text{HJO}_3$
	609,04 $\text{H}_2\text{O}$	—	487,66 $\text{H}_2\text{O}$	451,70 $\text{H}_2\text{O}$	441,85 $\text{H}_2\text{O}$
Concentration $C_s = C_j$ . .	2,238	2,709	4,172	4,767	5,561
Mittlere Zeit in Sekunden	24,29	18,95	13,88	9,81	6,67
Nr. der Mi- schungen .	6	7	8	9	10

<sup>1)</sup> Siehe JB. f. 1885, 24. — <sup>2)</sup> Vgl. daselbst.

In der folgenden Versuchsreihe wurde das Molekularverhältniß von  $\text{SO}_2:\text{HJO}_3 = 1:1,4$  gewählt:

Molekularverhältniß:  $3\text{SO}_2:4,2\text{HJO}_3$ .

Mol. Verh. v. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	90 000	85 000	80 000	75 000	70 000
Angewandt in g . .	0,08026 $\text{SO}_2$ 0,30847 $\text{HJO}_3$ 676,75 $\text{H}_2\text{O}$	0,08026 $\text{SO}_2$ 0,30847 $\text{HJO}_3$ 639,16 $\text{H}_2\text{O}$	0,08983 $\text{SO}_2$ 0,34525 $\text{HJO}_3$ 673,29 $\text{H}_2\text{O}$	0,08983 $\text{SO}_2$ 0,34525 $\text{HJO}_3$ 631,20 $\text{H}_2\text{O}$	0,10878 $\text{SO}_2$ 0,41809 $\text{HJO}_3$ 713,43 $\text{H}_2\text{O}$
Concen- tration	$C_S = 1,885$ $C_J = 2,597$	$C_S = 1,964$ $C_J = 2,750$	$C_S = 2,087$ $C_J = 2,921$	$C_S = 2,226$ $C_J = 3,116$	$C_S = 2,384$ $C_J = 3,328$
Mittlere Zeit in Secunden	62,35	58,90	46,07	38,99	32,62
Nr. der Mi- schungen .	1	2	3	4	5

Mol.-Verh. v. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	65 000	60 000 <sup>1)</sup>	55 000	50 000	45 000 <sup>2)</sup>
Angewandt in g . .	0,10878 $\text{SO}_2$ 0,41809 $\text{HJO}_3$ 662,46 $\text{H}_2\text{O}$	— — —	0,12882 $\text{SO}_2$ 0,49510 $\text{HJO}_3$ 663,79 $\text{H}_2\text{O}$	0,12352 $\text{SO}_2$ 0,49510 $\text{HJO}_3$ 603,44 $\text{H}_2\text{O}$	0,11800 $\text{SO}_2$ 0,45849 $\text{HJO}_3$ 497,46 $\text{H}_2\text{O}$
Concen- tration	$C_S = 2,568$ $C_J = 3,595$	$C_S = 2,782$ $C_J = 3,894$	$C_S = 3,034$ $C_J = 4,248$	$C_S = 3,237$ $C_J = 4,672$	$C_S = 3,708$ $C_J = 5,191$
Mittlere Zeit in Secunden	27,19	22,23	17,69	13,94	10,78
Nr. der Mi- schungen .	6	7	8	9	10

Mol.-Verh. v. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	40 000	35 000	30 000 <sup>3)</sup>		
Angewandt in g . .	0,13779 $\text{SO}_2$ 0,52958 $\text{HJO}_3$ 516,38 $\text{H}_2\text{O}$	0,13779 $\text{SO}_2$ 0,52958 $\text{HJO}_3$ 451,83 $\text{H}_2\text{O}$	0,15720 $\text{SO}_2$ 0,60419 $\text{HJO}_3$ 441,85 $\text{H}_2\text{O}$		
Concen- tration	$C_S = 4,171$ $C_J = 5,839$	$C_S = 4,766$ $C_J = 6,672$	$C_S = 5,558$ $C_J = 7,781$		
Mittlere Zeit in Secunden	8,02	5,71	3,94		
Nr. der Mi- schungen .	11	12	13		

<sup>1)</sup> Siehe JB. f. 1885, 24. — <sup>2)</sup> Vgl. daselbst. — <sup>3)</sup> Vgl. daselbst.

Aus vorstehenden Beobachtungen lassen sich nun Berechnungen ausführen über die Abhängigkeit der *Reactionsdauer* von

der wechselnden Gesamtconcentration bei dem constanten Verhältniß zwischen  $C_S$  und  $C_J$  und zwar unter der Annahme, daß die Reactionsdauer eine Function des Productes der beiden Concentrationen  $C_S$  und  $C_J$  sei. Es ist, wenn  $t$  die Zeitdauer der Reaction bedeutet:  $(C_S \cdot C_J)^z \cdot t = \text{Const.} (= k_1)$ . Der Exponent  $z$  dieser Formel kann auf gleiche Weise (diesmal aus zwei Beobachtungen) abgeleitet werden, wie der obige Exponent  $y$ , nämlich mit Hülfe der Gleichung:

$$z = \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log (C_S \cdot C_J)_1 - \log (C_S \cdot C_J)_2}$$

und diene das Mittel der erhaltenen Zahlen (aus je 15 Combinationen) zur Ableitung der Constanten  $k_1$  der Formel  $t = k_1 / (C_S \cdot C_J)^z$ , in welcher der Werth von  $k_1$  mit dem angewandten Verhältniß  $C_S : C_J$  wechselt. Folgendes waren die Resultate: Aus einer Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältniß von  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1$  obwaltete, erhielt Er  $t = 530,15 / (C_S \cdot C_J)^{1,277}$  Secunden; in einer mit dem Verhältniß  $\text{SO}_2 : \text{HJO}_3 = 1 : 1,4$  fand Er  $t = 457,71 / (C_S \cdot C_J)^{1,269}$  Secunden. Im Mittel ergab sich somit  $z = 1,273$ . — Die erhaltenen Werthe für  $k$ ,  $k_1$ ,  $y$  und  $z$  der obigen Formeln:  $t = k / C_J^y$  und  $t = k_1 / (C_S \cdot C_J)^z$  können weiter benutzt werden, um die Constanten  $K$  und  $x$  eines Ausdrucks von der Form  $t = K / C_S^x \cdot C_J^y$  abzuleiten, welcher für jede gewählte Concentration von schwefliger Säure und Jodsäure die Zeitdauer der Reaction berechnen lassen muß. Aus den obigen Werthen:  $y = 1,642$  und  $z = 1,273$  läßt sich  $x$  auf die Weise berechnen, daß man  $C_S = C_J$  setzt. Man erhält dann die Gleichungen:  $\frac{k_1}{(C_S \cdot C_J)^z} = \frac{K}{C_S^x \cdot C_J^y}$ , oder  $\frac{k_1}{C_S^{2z}}$

$= \frac{K}{C_S^{x+y}}$ , und, falls  $C_S = 1$  ist,  $k_1 = K$  und somit  $2z = x + y$

oder  $x = 2z - y$  oder  $x = 0,904$ . Die Constante  $K$  wurde auf verschiedene Weise bestimmt, nämlich 1) aus den obigen Versuchen über den Einfluß wachsender Mengen Jodsäure auf eine constante Quantität schwefliger Säure. In der entsprechenden obigen Formel:  $t = k / C_J^y$  stellt die Constante  $K$  den Theil  $K / C_S^x$



der allgemeinen Gleichung  $t = K/C_s^x \cdot C_J^y$  dar, woher folgt  $K = k \cdot C_s^x$ . Für  $K$  folgen hieraus die Werthe:  $K = 523,60$  resp.  $529,40$  resp.  $529,80$ . 2) Aus den zwei Beobachtungsreihen über den Einfluß wechselnder Concentration bei constantem Verhältniß zwischen schwefliger Säure und Jodsäure. Es war einmal  $C_J = C_s$ , somit  $k_1' = K$ , daher  $K = 530,15$ ; das zweite Mal war  $C_s : C_J = 1 : 1,4$  oder  $C_J = 1,4 C_s$ . Bezeichnet man  $1,4$  mit  $\alpha$ , so kommt:  $k_1''/(C_s \cdot \alpha C_s)^x = K/[C_s^x \cdot (\alpha C_s)^y]$ , somit  $k_1''/(C_s^{2x} \cdot \alpha^y) = K/(C_s^{x+y} \cdot \alpha^y)$ ; woraus, da  $2x = x + y$  ist, folgt:  $K = k_1'' \cdot \alpha^{y-x}$  und somit  $K = 457,71 \cdot 1,4^{0,369} = 518,21$ . Aus diesen vier Zahlen ergibt sich als Durchschnitt  $K = 525$ ; setzt man außerdem aber  $K = (C_s^{0,904} \cdot C_J^{1,642})t$ , so berechnet sich hieraus  $K = 524,35$ . Zur Berechnung der Zeitdauer des Vorgangs zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aus beliebig gewählten Concentrationen wäre daher folgende Formel zu benutzen:

$$t = \frac{524,35}{C_s^{0,904} \cdot C_J^{1,642}} \text{ Secunden,}$$

gültig für die Temperatur von  $20^\circ$ , worin  $C_s$  und  $C_J$  die anfänglich in 1ccm Mischung enthaltene, in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte der activen Substanzen bezeichnen. Die im Original nachzulesenden, zum Vergleich ausgezogenen Tabellen lassen die gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch durchweg erkennen. Die Abweichungen von der Beobachtung waren in allen Fällen kleiner als eine Secunde und durchschnittlich nur 1,4 Proc., sofern wenigstens die Reaktionsdauer nicht mehr als etwa 60 Secunden betrug. Für Mischungen jedoch, welche diese Grenzen überschreiten, genügt die obige Formel nicht mehr, weil sie zu kleine Werthe liefert; dies fand statt bei den Mischungen:  $3\text{SO}_2 : 2,1\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$  ( $C_s = 2,783$ ,  $C_J = 1,948$ );  $3\text{SO}_2 : 1,8\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$  ( $C_s = 2,783$ ,  $C_J = 1,670$ );  $3\text{SO}_2 : 1,5\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$  ( $C_s = 2,783$ ,  $C_J = 1,391$ ); sowie  $3\text{SO}_2 : 1,3\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$  ( $C_s = 2,783$ ,  $C_J = 1,113$ ). Ueberhaupt wird, wenn man die Concentrationen anders nimmt als gemäß dem Ausdruck  $C_s < 3C_J$ , der obige Ausdruck für die Berechnung ungültig. Soll er dennoch gültig gemacht

werden, so müssen ihm Glieder zugefügt werden, welche nach der bekanten Form  $f(x) = \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \frac{c}{x^3}$  u. s. w. sich darstellen lassen. Es würde also bei dem soeben erwähnten Verhältniß:  $3\text{SO}_2 : 2,1\text{HJO}_3 : 60000\text{H}_2\text{O}$ , bei welcher die Reaction 70 Minuten dauert, der Ausdruck lauten:

$$t = \frac{524,35}{C_s^{0,904} \cdot C_J^{1,642}} + \frac{70}{(C_s^{0,904} \cdot C_J^{1,642})^2},$$

und in analoger Weise würden die übrigen Berechnungen zu formuliren sein. Zum Schluß erörterte Landolt den Zusammenhang seiner Exponenten  $x$  und  $y$  mit dem von van't Hoff<sup>1)</sup> aufgestellten Exponenten  $i$ , welcher letztere die Wirkung zwischen den Substanzmolekülen und dem Wasser in Rechnung bringt und daher für Reactionen gilt, welche in verdünnter Lösung vor sich gehen. Es zeigte sich dabei, daß die Werthe von  $i$  mit steigender Jodsäuremenge allmählich etwas abnehmen; berechnete Er sie für die verdünntesten Lösungen, in welchen die gegenseitige Anziehung der Substanzmoleküle verschwindet, so erhielt Er das Resultat  $i_{\text{HJO}_3} = 1,650 - 1,633 - 1,607$ , also im Mittel  $i_{\text{HJO}_3} = 1,630$ . Diese Zahl stimmt aber so gut wie völlig überein mit der oben gefundenen Zahl für den Exponenten  $y = 1,642$ , weshalb die Identität beider Art Constanten angenommen werden kann. Nicht minder war dies der Fall für den Exponenten  $x$  (schweflige Säure)  $= 0,904$ , da hierfür  $i = 0,93$  bis  $1,08$  gefunden wurde. Nach der Gleichung  $3\text{SO}_2 + \text{HJO}_3 = 3\text{SO}_3 + \text{HJ}$ , wodurch die beiden ersteren Körper mit den durch das Product  $C_{\text{SO}_2}^3 \cdot C_{\text{HJO}_3}^1$  dargestellten Mengen in Wirkung treten, hätte aber  $x = 3 \cdot i_{\text{SO}_2} = 3 \cdot 0,904$  gefunden werden müssen. Daher meint Landolt (weil die Constanten  $i$  für 1 Mol. der Körper gelten), es würden in Wahrheit bei der Reaction von schwefliger Säure gegen Jodsäure nicht auf einmal  $3\text{SO}_2$  gegen 1  $\text{HJO}_3$  verbraucht, sondern successive immer 1 Mol. gegen 1 Mol., den Gleichungen gemäss: 1)  $\text{SO}_2 + \text{HJO}_3 = \text{SO}_3 + \text{HJO}_2$ ; 2)  $\text{SO}_2 + \text{HJO}_2 = \text{SO}_3 + \text{HJO}$ ; 3)  $\text{SO}_2$

<sup>1)</sup> In der JB. f. 1885, 19 erwähnten Abhandlung.

+  $\text{HJO} = \text{SO}_2 + \text{HJ}$ . Und obschon die Verbindungen  $\text{HJO}_2$  und  $\text{HJO}$  bis jetzt nicht dargestellt wurden, so könnte doch nach Ihm nichtsdestoweniger eine vorübergehende Existenz derselben angenommen werden. Ueberhaupt ist Landolt mit van't Hoff<sup>1)</sup> der Ansicht, daß die jetzt geltenden chemischen Gleichungen, welche mehrere Moleküle eines Körpers gegen 1 Mol. eines anderen Körpers in Reaction bringen, die wahren Vorgänge nicht ausdrücken, sondern daß meistens nur 1 Mol. gegen 1 Mol. successive reagire (Ansichten, welche von den Chemikern schon seit Langem stillschweigend adoptirt sein dürften. F.).

Eine Ergänzung<sup>2)</sup> obiger Versuche und Betrachtungen, welche wesentlich die Genauigkeit der Bestimmung der Constanten  $x$  und  $y$  zum Gegenstande hat, läßt sich im Auszuge leider nicht wiedergeben.

O. Liebreich<sup>3)</sup> erkannte bei der Reaction von Natriumcarbonat gegen *Chloralhydrat*:  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CHCl}_3 + \text{HCOONa} + \text{NaHCO}_3$ , sowie auch derjenigen von *Jodsäure* gegen *schweflige Säure*:  $3\text{SO}_2 + \text{HJO}_3 = 3\text{SO}_3 + \text{HJ}$  und  $5\text{HJ} + \text{HJO}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$ , einen sogenannten todtten *Reaktionsraum*, d. h. einen Ort innerhalb des Gefäßes (bei vollkommener Mischung), in welchem sichtlich eine Reaction nicht stattfindet. Man sieht nämlich bei der Einwirkung des Natriumcarbonats auf Chloralhydrat bei geeigneter Concentration (gleiche Volume wässeriger Lösungen von 331 g Chlorhydrat und 212 g Natriumcarbonat im Liter) das Chloroform nicht in öligen Tropfen, sondern in Nebeln sich abscheiden; jedoch (falls im Reagensglase operirt wird) mit Ausnahme einer oberen, deutlich abgegrenzten Schicht, etwa 1 bis 3 mm unterhalb des Meniscus, innerhalb welcher Alles klar bleibt, also keine Reaction eintritt. In verschieden geformten Gefäßen sieht man die Erscheinung etwas anders, z. B. in horizontal gelegten Glasröhren tritt der todtte Raum an beiden Seiten auf; allgemein wurde constatirt, daß nur an den Stellen, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kam, der

---

<sup>1)</sup> Etudes de dynamique chimique, 28. — <sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. 1886, 1007. — <sup>3)</sup> Berl. Akad. Ber. 1886, 959.

tothe Raum auftrat, so daß mithin in Röhrchen, welche völlig angefüllt und sodann mit einer Glasplatte verschlossen wurden, die Zersetzung völlig gleichmäßig vor sich ging. — Für die Jodreaction benutzt man Lösungen von 0,25 g Jodsäure im Liter Wasser oder derselben Menge im Liter einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser; ferner die schweflige Säure in einer derartigen Concentration, daß 5 ccm ihrer Lösung in Wasser 2 ccm einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat genau entfärben. Zum Versuch mischt man 10 ccm der Jodsäure- mit 3 ccm Schwefligsäure-Lösung. In weiten Röhren tritt die Reaction schneller als in engen ein und zeigt sich der Anfang derselben im *Centrum* einer Röhre. — Gießt man die Chloralhydrat- resp. Jodsäuremischungen in ein Gefäß, worin die Flüssigkeiten durch feine Glasperlen aufgesogen werden, so tritt keine Umsetzung ein: ein Beweis dafür, daß *Capillarräume* im Stande sind, chemische *Reactionen* völlig aufzuheben.

Die kurze Besprechung einer Broschüre von A. Wunderlich<sup>1)</sup> über die *Configuration organischer Moleküle* ist in der unten<sup>2)</sup> bezeichneten Quelle zu finden.

M. Traube<sup>3)</sup> spricht sich in einer Abhandlung über den Wechsel der *Valenz* und über Verbindungen von *Molekülen* mit *Atomen* für die Fähigkeit der Moleküle aus, in Wahrheit als geschlossene Gruppen noch eine starke Anziehung auf freie Atome und nicht etwa nur allein auf Moleküle äußern zu können. Um die Valenz des Aluminiums = 3 aufrecht zu erhalten, nimmt Er an, im *Aluminiumchlorid*,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , besitze das Molekül  $\text{Al}_2$  die Valenz 6 und habe sich als solches mit sechs einzelnen Atomen Chlor verbunden; analog ist nach Ihm zwar das Atom des *Eisens*, *Mangans*, *Nickels*, *Kobalts* und *Chroms* zweiwerthig, das Molekül  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Mn}_2$  u. s. w. jedoch sechswerthig. *Kupfer* und *Quecksilber* sind sowohl als Atome (in den Oxydverbindungen) als auch Moleküle ( $\text{Hg}_2$  und  $\text{Cu}_2$ , in den Oxydulverbindungen) zweiwerthig. Vom *Silber* meint Er, weil dasselbe in seinen Verbindungen sehr den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen ähnlich sei, es

1) Würzburg, 1886. — 2) Ber. (Ausz.) 1886, 592. — 3) Ber. 1886, 1117.  
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1886.

träte ausschliesslich als (zweiwerthiges) Molekül auf, wonach also das *Chlorsilber*  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  zu schreiben, sowie die Existenz des *Silberoxyduls* durch die Formel  $(-\text{Ag}_2-\text{Ag}_2-\text{O})$  erklärt wäre.

L. Henry<sup>1)</sup> versuchte die *constante* Vierwerthigkeit des *Kohlenstoffs* auf die Art zu erweisen, daß Er (ausgehend von der Ansicht, man könne die verschiedenen Wasserstoffe im Methan der Reihe nach durch verschiedene Methoden der Substitution substituieren) nach je vier Methoden *Mononitromethan* und *Acetonitril* darstellte und auf ihre Identität prüfte. Er operirte derart, daß Er das 1) auf gewöhnliche Weise erhaltene Nitromethan mit den auf folgenden Wegen bereiteten Nitromethanen verglich: 2) aus Monochloressigsäure, dessen Kaliumsalz mit Kaliumnitrit behandelt wurde<sup>2)</sup>; 3) aus Monochloressigsäure nach Umwandlung in Monochlormalonsäure-Diäthyläther, trockene Destillation der daraus erhaltenen *Monochlormalonsäure*<sup>3)</sup> und Ueberführen der hierdurch zurückgebildeten Chloressigsäure in Nitromethan nach der Methode 2); 4) aus *Formyltricarbonsäureäther*<sup>4)</sup>, welcher zunächst in das *Monochlorderivat*,  $\text{CCl}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ , überzuführen war und dessen daraus dargestellte Säure durch Destillation in Monochloressigsäure überging, die nunmehr mit salpetrigsaurem Kalium zersetzt wurde. Es fand sich völlige Identität dieser Nitromethane vor. — Ebenso fand Er Identität zwischen folgenden auf verschiedene Art dargestellten *Acetonitrilen*: 1) aus Kaliumcyanid und Jodmethyl; 2) aus Kaliumcyanid und Monochloressigsäure, sowie trockene Destillation der erhaltenen Cyanessigsäure<sup>5)</sup>; 3) durch trockene Destillation der *Cyanmalonsäure*, deren *Aethyläther*,  $\text{CN-CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochlormalonsäure-Aethyläther entstand; 4) endlich aus Cyankalium und der aus Formyltricarbonsäureäther nach Obigem zu bildenden Monochloressigsäure. — Natürlich fusst der in Rede stehende Beweis auf der Anschauung, daß während des Vollzuges der erwähnten Reactionen die Atome innerhalb des Moleküls an

---

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 12, 644. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 296. — <sup>3)</sup> Conrad und Guthzeit, JB. f. 1880, 830. — <sup>4)</sup> JB. f. 1879, 613. — <sup>5)</sup> van't Hoff, JB. f. 1874, 561.

derselben Stelle bleiben, eine zwar allgemein herrschende Ansicht, die aber a priori wenig wahrscheinlich sein dürfte. (F.)

J. Wislicenus<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Anschauungen über die *geometrische Isomerie organischer Verbindungen* in einer grösseren Schrift: über die räumliche Anordnung der *Atome* in organischen *Molekülen*, des Ausführlichen niedergelegt. Seinen Ideen liegt die van't Hoff'sche<sup>3)</sup> Hypothese über Structurformeln im Raume für Kohlenstoffverbindungen zu Grunde, doch geht Er über dieselbe durch Verallgemeinerung der diesbezüglichen Ideen weit hinaus; da im Uebrigen in der Abhandlung nur bekannte That-sachen discutirt werden, so kann an diesem Orte nicht näher auf den sehr lesenswerthen Aufsatz eingegangen werden. Indefs dürfte es wohl an der Zeit sein, gegenüber der neuerdings mehr und mehr hervortretenden Neigung, räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen zu formuliren, auf eine schon früher von Berthelot<sup>4)</sup> ausgesprochene Ansicht hinzuweisen, wonach jede Darstellung einer chemischen Verbindung durch Formeln so lange ungenügend bleibt, als darin Rotations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle resp. Atome nicht zum Ausdruck kommt. (F.)

H. Trey<sup>5)</sup> studirte den Einfluss einiger Neutralsalze auf die *Katalyse* des *Essigsäure-Methyläthers* durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Die Salze bestanden aus den Chloriden resp. Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden; jene (die Chloride) wurden der Salzsäure, diese (die Sulfate) der Schwefelsäure und zwar in wechselnden Mengen hinzugefügt. Diejenigen hygroskopischen Chloride, welche nicht zu wägen waren, kamen in Lösungen von bestimmtem, durch Silberlösung ermitteltem Chlorgehalt zur Verwendung. Die benutzten Normalsäurelösungen enthielten ein g-Aeq. im Liter und wurden diesen nachher  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1 u. s. w. Aeq. Neutralsalz hinzugefügt. Einen Theil der Lösungen verdünnte Er auf das  $2\frac{1}{2}$ fache, einen anderen auf das 5- und einen dritten auf das  $12\frac{1}{2}$ fache; die Versuche führte Er ferner derart aus, daß je 10 ccm Säure-Flüssigkeit in ein

<sup>1)</sup> Leipzig: S. Hirzel 1887. Aus: Abhandlungen der sächsischen Ges. der Wissensch. 1886, 77 Seiten. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 559. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, 9. — <sup>4)</sup> Dasselbst, 10. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 353.

Fläschchen pipettirt, dasselbe in dem Thermostaten auf 25° gebracht, sodann mit 1 ccm Methylacetat versetzt, 1/2 Minute geschüttelt und wiederum in den Thermostaten gestellt wurde. Nach Verlauf einer passenden Zeit nahm Er in Intervallen von 10 Minuten je 1 ccm der Lösung mit einer Pipette heraus und titrirte die freie Säure mit Barytwasser (1/20 normal), wobei die Zunahme der letzteren ein Maß für den Zerfall des Methylacetats gab. Endlich wurde auch, nach längerer Einwirkung, der Endwerth bestimmt. Für die Berechnung benutzte Er die von Ostwald <sup>1)</sup> ausgearbeitete Tabelle der Grössen  $\log b - \log (b - x)$ . Da die im Original befindlichen einzelnen, tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse hier nicht mitgetheilt werden können, so sei lediglich das Schlussergebnis hervorgehoben, welches Folgendes aussagt: die *Reactionsgeschwindigkeit der Chlornwasserstoffsäure* wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, diejenige der *Schwefelsäure* dadurch vermindert. Numerische Beziehungen über den Einfluß verschiedener Salze (z. B. bezüglich der Abhängigkeit vom Molekulargewicht) lassen sich nicht mit Sicherheit constatiren. — Uebrigens wurden auch *Methylendisulfsäure* und *Dichloressigsäure* mit ihren Natriumsalzen untersucht.

A. Römer <sup>2)</sup> untersuchte den Einfluß der *Masse* auf die *Chlorirung* brennbarer Gase und zwar von *Wasserstoff*, *Kohlenoxyd*, *Methan*, *Aethan*, *Propan*, *Propylen*, *Aethylen*, *Acetylen* und *Benzol*. Die Versuche wurden mittelst eines im Original genau beschriebenen *Apparates* angestellt, welcher im Wesentlichen aus einem Eudiometer bestand, der in zwei Theile zerlegbar war und in dessen einem Theile (*A*) die Gase zusammenkamen, während sie im anderen (*B*) gemessen wurden. Mit sämtlichen Gasen wurden je zwei Versuche angestellt; bei dem einen setzte Er, wenn das Gas sich in *A*, das Chlor sich in *B* befand, den ganzen Apparat einige Stunden lang dem directen Sonnenlichte aus und brachte erst in dem Augenblick, in welchem der verbindende Hahn geöffnet wurde, eine schwarze Kappe über *A*, so daß Chlor und Gas bis

---

<sup>1)</sup> In der JB. f. 1884, 20 f. besprochenen Abhandlung. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 172 bis 215.



zum Momente ihres Zusammentreffens stark belichtet waren. Der andere Versuch wurde ganz im Dunkeln ausgeführt. Es ergab sich zunächst, daß die Homologen des Aethans, das Acetylen und das Kohlenoxyd, sich gegen Chlor wie Wasserstoff verhielten, d. h. sie verbinden sich mit demselben nur unter Einwirkung des Lichts und zwar dann, wenn sie gemischt demselben ausgesetzt werden; eine getrennte Isolation ist für sie ganz ohne Wirkung. Dagegen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  mit Chlor auch ohne jegliche Mitwirkung des Lichts. Die Versuche mit *Benzol* insbesondere ergaben, dass die Kohlenstoffbindung desselben derjenigen der Aethan-, nicht aber der Aethylenreihe entsprach, daß mithin in demselben *keine* Doppelbindungen, sondern neun einfache Bindungen enthalten sind<sup>1)</sup>. — Ferner wurden Methan, Propan, Acetylen, Kohlenoxyd nicht nur mit Chlor, sondern mit Wasserstoff und Chlor zusammen, endlich Propan mit Acetylen und Chlor, sowie mit Methan und Chlor verpufft. Die Resultate dieser Versuche sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt (s. f. Seite).

Eine Vertheilung des Chlors findet also hiernach nicht bei allen Gasen statt, sondern nur bei den Gemischen: Methan-Wasserstoff, Kohlenoxyd-Wasserstoff und Propan-Acetylen. Mit Zugrundelegung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes<sup>2)</sup> der Massenwirkungen leitete Er sodann das Verhältniß  $k/k'$  der Affinitätsconstanten nach einfachen Differenzialgleichungen ab, wonach Er erhielt:  $\frac{k}{k'} = \frac{\log p - \log(p - X)}{\log q - \log(q - Y)}$ , in welcher Gleichung  $p$  das Volum des einen,  $q$  das des anderen brennbaren Gases bedeutet und  $X + Y = r =$  dem Volum des Chlors ist. Die oben in der Tabelle verzeichneten Verhältniszahlen der Affinitätscoefficienten stimmen aber unter sich viel zu wenig überein, als daß hierfür die Guldberg-Waage'sche Gesetzmäßigkeit zutreffend sein könnte. Die Einwirkung des Chlors auf die obigen Körper ist vielmehr dem Versuch zufolge den wirkenden Stoffen nicht proportional.

<sup>1)</sup> Thomsen, JB. f. 1880, 129, 434; f. 1882, 407. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 22.



Nr.	Brennbare Gase		Verhältniss der brennbaren Gase	Chlor		Vertheilung des Chlors		Verhältniss der Affinitätsconstanten $k:k'$		
				absolut	auf 100 brennb. Gas	absolut	relativ			
2	CH <sub>4</sub>	61,255	100,0	a	31,6	26,65	$\left\{ \begin{array}{l} 25,55 \\ 6,05 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 80,850 \\ 19,150 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,30 \\ \text{Mittel} \\ 5,14 \end{array} \right\} = 4,72$	
	H <sub>2</sub>	54,37	84,7	b	35,3	29,8	$\left\{ \begin{array}{l} 29,25 \\ 6,05 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 82,395 \\ 17,605 \end{array} \right\}$		
3	CH <sub>4</sub>	54,56	100,0	a	41,20	36,1	$\left\{ \begin{array}{l} 34,88 \\ 7,30 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 84,66 \\ 15,34 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 7,81 \\ \text{Mittel} \\ 7,54 \end{array} \right\} = 7,68$	
	H <sub>2</sub>	59,61	108,7	b	39,85	34,9	$\left\{ \begin{array}{l} 30,18 \\ 9,67 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 75,73 \\ 24,27 \end{array} \right\}$		
4	CH <sub>4</sub>	62,799	100,0	a	48,885	47,0	$\left\{ \begin{array}{l} 38,09 \\ 10,795 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 77,91 \\ 22,09 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,19 \\ \\ 4,43 \\ \text{Mittel} \\ 3,42 \end{array} \right\} = 3,63$	
				b	50,52	47,9	$\left\{ \begin{array}{l} 41,84 \\ 9,16 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 81,83 \\ 18,17 \end{array} \right\}$		
	H <sub>2</sub>	42,596	67,83	c	50,52	47,9	$\left\{ \begin{array}{l} 39,725 \\ 10,795 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 78,64 \\ 21,36 \end{array} \right\}$		
5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	70,062	100,0		34,48	Sämmtliches Chlor ging an Propan.				
	H <sub>2</sub>	44,988	64,22							
6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	47,013	100,0		69,24	Sämmtliches Chlor ging an Propan; es trat sogar Disubstitution ein, ehe Wasserstoff mit Chlor in messbarer Menge sich verbinden konnte.				
	H <sub>2</sub>	63,117	134,9							
7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	33,917	100,0		23,89	Sämmtliches Chlor ging an das Acetylen.				
	H <sub>2</sub>	37,52	110,6							
8	H <sub>2</sub>	96,133	100,0		29,2	23,1	27,78	95,14	. . . . . 7,12	
	CO	30,317	31,54				1,42	4,86		
9	H <sub>2</sub>	55,43	100,0		49,25	47,1	37,40	75,94	. . . . . 4,07	
	CO	49,17	88,7				11,85	24,06		
10	H <sub>2</sub>	35,223	100,0		40,85	36,34	23,5	57,53	. . . . . 4,32	
	CO	77,15	219,05				17,35	42,47		
11	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	29,31	100,0		25,63	33,2	13,12	51,19	. . . . . 3,47	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	47,90	163,43				12,51	48,81		
12	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	68,78	100,0		49,74	46,23	34,9	70,17	. . . . . 1,47	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	38,72	56,3				14,855	29,83		
13	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	45,06	100,0		46,39	52,9	29,04	62,60	. . . . . 1,99	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	42,75	94,87				17,35	37,40		
14	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	30,144	100,0		47,41	Nur das überschüssige Chlor hat sich mit Methan verbunden.				
	CH <sub>4</sub>	63,14	209,5							

W. Spring<sup>1)</sup> hat nunmehr, nachdem Er<sup>2)</sup> aus Baryumsulfat und Natriumcarbonat *Baryumcarbonat* durch Druck hat erhalten können, auch umgekehrt auf letzteres *schwefels. Natrium* unter Druck reagiren lassen. Das Sulfat wurde durch Schmelzen ausgetrocknet, sodann zu einem feinen Pulver zerrieben und nun zum wiederholten Trocknen mehrere Stunden lang bei 160° hingestellt; insgleichen trocknete Er das präcipitirte Baryumcarbonat mit großer Sorgfalt und wurde sodann das Gemisch der Körper (1 Thl. Baryumcarbonat auf 3 Thle. Natriumsulfat), das durch längeres Schütteln innerhalb eines trocknen Gefäßes bereitet war, zunächst nur einige Augenblicke einem Druck von 6000 atm. ausgesetzt. Hierdurch schon ließen sich 59,16 Proc. Carbonat in *schwefels. Baryum* verwandeln, aber es ergab sich außerdem, daß selbst in dem lediglich geschüttelten Gemisch 49,79 Proc. Baryumsulfat vorhanden waren, also 9,5 Proc. mehr, als durch Einwirkung einer Lösung von Natriumsulfat auf trockenes Baryumcarbonat erhalten werden können (= 40,29 Proc.<sup>3)</sup>), während die eine Pression 9,37 Proc. mehr als durch Schütteln ergab. Nach drei Compressionen hatte sich 69,25 Proc. und nach sechs 73,31 Proc. Baryumsulfat gebildet. Was den Einfluß der Zeit betrifft, so wurde constatirt, daß das nicht gepresste Gemisch selbst nach 14 Tagen nicht mehr als im Augenblick sich zersetzt hatte; das durch einmaliges Pressen Erhaltene gab nach 14tägigem Hinstellen (unter gleichem Druck) statt 59,16 Proc. 64,66, das nach dreimal wiederholter Druckwirkung nach gleichem Zeitverlauf 77,38 Proc., während endlich das nach sechsmaliger Compression Gewonnene statt der oben vermerkten Menge 80,31 Proc. lieferte. Indessen wichen diese Mengen kaum von denjenigen ab, welche unter sonst gleichen Umständen nach sieben Tagen resultirten; wonach man also sagen kann, daß schon nach dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Carbonat und dem Sulfat eingetreten ist. — Bei erhöhter Temperatur scheint die in Rede stehende Reaction statt befördert im Gegentheil verhindert zu werden.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 299. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 461. — <sup>3)</sup> Vgl. Malaguti in der JB. f. 1857, 64 f. besprochenen Abhandlung.

V. v. Richter<sup>1)</sup> führte in einer Abhandlung „über den sogenannten *kritischen Druck*<sup>2)</sup> *fester Substanzen*“ aus, daß, wenn ein schmelzbarer, fester Körper unter einem geringeren Druck als demjenigen sich befindet, welcher der Dampftension bei der *Schmelztemperatur* entspricht, derselbe beim Erhitzen nicht schmelzen könne, sondern direct in den gasförmigen Zustand übergehen müsse. Um dies zu erweisen, brachte er *Benzol* in einer Glasröhre zum Erstarren, welche mit einer Wasserluftpumpe versehen war. So lange nun der Druck im Rohr unterhalb 35,6 mm (seiner Dampftension bei der Schmelztemperatur = 5°) gehalten wurde, gelang es nicht, durch Erwärmen das feste Benzol zum Schmelzen zu bringen<sup>3)</sup>. Um dieses Experiment als *Vorlesungsversuch* einzurichten, ist es zweckmäßig, zwischen die zu evacuierende Röhre und die Luftpumpe eine tubulierte Glas- kugel von etwa 300 ccm Inhalt einzuschalten, die mit Eis kühl zu halten ist. Derart ist es möglich, daß selbst bei sehr starkem Erhitzen (wobei sonst der Druck steigt und infolge dessen Schmelzung eintritt) die Substanz nicht zur Verflüssigung, sondern nur zum Verdampfen zu bringen ist. — Der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, liegt nach Ihm darin, daß wie bei Flüssigkeiten auch bei festen Körpern einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, also auch umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. Dem entsprechend wurden für *Quecksilberchlorid* (Schmelzpunktstension 420 mm) folgende correspondirende Temperaturen und Drucke gefunden; bei 20 mm 200°; bei 130 mm 240°; bei 250 mm 265°; bei 370 mm 270°. Für *Jod* (Schmelzpunktstension 90 mm) ergab sich: bei 20 mm 85°; bei 30 mm 90°; bei 75 mm 110°.

A. Schrauf<sup>4)</sup> bestimmte die thermischen Ausdehnungscoefficienten des prismatischen *Schwefels*. Für die einzelnen *Krystallaxen*, deren Verhältniß  $a:b:c = 0,4272160:0,5249451:1$  ist, fand Er die Ausdehnung für 1° ( $t = 21^\circ$ )  $\alpha_a = 0,000068486$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1057, 1938. — <sup>2)</sup> Siehe namentlich JB. f. 1880, 39 f. (Loth. Meyer, Carnelley, Pettersson). — <sup>3)</sup> Vgl. Carnelley, JB. f. 1882, 104. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 315.

$\alpha_b = 0,000086039$ ,  $\alpha_c = 0,000021441$ ; der mittlere Werth der Ausdehnungskoeffizienten beträgt  $\alpha_m = 0,000058655$ . Dieser Werth stimmt fast mit dem von Fizeau<sup>1)</sup> gegebenen  $0,00006413 + 33,48 \Delta t$  ( $t = 40^\circ$ ) überein, da dieser Ausdruck für  $t = 21^\circ$  wird:  $0,00005777$ . Diese Ausdehnungskoeffizienten sind an relativer Grösse identisch mit den oben gegebenen Längen der Krystallaxen, wenigstens für  $a$  und  $b$ ; letztere lassen sich nämlich in das Verhältniß umschreiben:  $a':b':c' = 0,0000700076:0,0000860223:8 \times 0,0000204836$ ; wonach also für  $c'$  ein achtmal größerer Werth einzusetzen wäre. Würde man nun die gewöhnliche Pyramide des Schwefels mit dem krystallographischen Symbol:  $8P = 881$  bezeichnen, so würde die Axe  $c'$  achtmal kleiner werden, wodurch der Factor 8 eliminirt wäre. Man erhielte dadurch das Resultat: Die Ausdehnungskoeffizienten sind mit den Werthen der Krystallaxen identisch. Zugleich wäre damit erwiesen, daß *Wärmeausdehnung* und die morphologische Anordnung der Coordinatenaxen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. Es wäre weiter zu folgern, daß die krystallisirten anisotropen *Elemente* nicht aus einem molekularen, nach dem Decrescenzgesetze aufgeschichteten Kugelhaufen bestehen, da z. B. in einer Pyramide, aufgebaut aus kugelförmigen Molekülen, die linearen Ausdehnungskoeffizienten nach allen Seiten des Raumes gleich sein müßten. Vielmehr wird die Form des *Moleküls*, statt durch eine Kugel, durch ein axial ungleiches *Ellipsoid* repräsentirt sein. — Aehnliche Umsetzungen des Axenverhältnisses  $a, b, c$  in ein analoges Verhältniß des Ausdehnungskoeffizienten  $a', b', c'$  hat Er ferner aus den von Fizeau<sup>1)</sup> gegebenen Daten für *Antimon* und *Wismuth* berechnet.

A. Naccari<sup>2)</sup> lieferte eine neue Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von *Wasser* zwischen  $0$  und  $4^\circ$ , derart, daß Er denjenigen des *Glasses* zwischen diesen Temperaturen genau berücksichtigte. Für letzteres fand Er  $k$  (Ausdehnungskoeffizient)  $= 25,0 \cdot 10^{-6}$ , jedoch zwischen  $0$  und  $9,5^\circ$   $k = 25,3 \cdot 10^{-6}$ ; sowie mit Berücksichtigung jenes Werthes den Ausdehnungskoeffizienten

1) JB. f. 1869, 83 ff. — 2) Ann. Phys. Beibl. 10, 13.

des Wassers zu  $\alpha = 136,3 \cdot 10^{-6}$  im Mittel aus drei Versuchen. Diese Zahl stimmt am besten mit einer von Rossetti ( $136 \cdot 10^{-6}$ ) gegebenen<sup>1)</sup> überein, während eine von Bonetti (1885) berechnete ( $= 158,2 \cdot 10^{-6}$ ) mit fast allen früheren Bestimmungen in Widerspruch steht.

A. Kurz<sup>2)</sup> gab folgende Formel zur Berechnung der Ausdehnung des *Wassers* und zwar zwischen 0 und 20°, vorausgesetzt, daß man sich mit der fünften Decimale begnügt, die nur bis zum Quadrate der Temperatur geht:  $v_t = 1,000122 (1 - 0,000060t + 0,0000075t^2)$ . In dieser Gleichung ist  $v_t$  gleich Eins gesetzt.

Der Aufsatz von Loth. Meyer und K. Seubert<sup>3)</sup> über die Einheit der *Atomgewichte* ist auch in einem anderen englischen Journal<sup>4)</sup> erschienen, nicht minder<sup>5)</sup> die Abhandlung von Denselben<sup>6)</sup> über die Prout'sche Hypothese und das Atomgewicht des *Silbers*.

Die Arbeit von E. J. Mills<sup>7)</sup> über die Regelmäßigkeiten in den *Atomgewichten* der *Elemente* hat Derselbe<sup>8)</sup> fortgesetzt. Er beschäftigte sich nunmehr mit der Genesis und der Classification der Elemente sowie einigen damit zusammenhängenden Erscheinungen.

J. D. van der Plaats<sup>9)</sup> hat weitere<sup>10)</sup> *Atomgewichtsbestimmungen* resp. -berechnungen auf Grundlage der Arbeiten von Stas vorgenommen und zwar für *Silber*, *Chlor*, *Brom*, *Jod*, *Schwefel*, *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*, *Stickstoff* und *Blei*. Aus der Synthese des Schwefelsilbers und Analyse des Silbersulfats, der Synthese des Chlorsilbers und Analyse des chlorsauren Silbers, der Synthese des Bromsilbers und Analyse des bromsauren Silbers, der Synthese des Jodsilbers und Analyse des jodsauren Silbers fand Er im Mittel  $Ag = 107,9296$  ( $O = 16$ ); für Chlor (aus der Silberverbindung resp. dem Silberchlorat)  $Cl = 35,456$  mit der Schwankung 0,005; für Brom in analoger Weise  $Br = 79,955$  mit der Schwankung 0,01; für Jod dito  $J = 126,857$  mit der

<sup>1)</sup> JB. f. 1867, 45 f. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 14. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 29. — <sup>4)</sup> Chem. News 53, 245. — <sup>5)</sup> Dasselbst 54, 17. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 30. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 45. — <sup>8)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 151. — <sup>9)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 499; Chem. News 54, 52, 66, 78, 88, 101, 163, 171, 186. — <sup>10)</sup> JB. f. 1885, 31.

Schwankung 0,01; für Schwefel (aus Schwefelsilber und Silbersulfat)  $S = 32,06$  mit der Schwankung 0,01; für Kalium aus Chlor- oder Bromkalium resp. Kaliumchlorat oder -bromat  $K = 39,144$  mit der Schwankung 0,01; für Natrium (aus den analogen Substanzen)  $Na = 23,049$  mit der Schwankung 0,005; für Ammonium (dito)  $NH_4 = 18,078$  mit der Schwankung 0,005; für Lithium (dito)  $Li = 7,024$  mit der Schwankung 0,01; für Stickstoff (aus den Nitraten von Kalium, Natrium, Lithium und Silber)  $N = 14,05$  mit der Schwankung 0,01; von *Blei* endlich (aus dem Sulfat und Nitrat)  $Pb = 206,91$  mit der Schwankung 0,05.

A. Popper<sup>1)</sup> kam bei Wiederholung der Pfeifer'schen<sup>2)</sup> Versuche über die Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Antimon* zum gleichen Resultat, daß nämlich dasselbe  $= 121$  sei, und zwar fand Er dies nicht nur für das elektrisch abgeschiedene explosive, sondern auch für das auf gleichem Wege gewonnene krystallinische Antimon. Da nun aber diese Zahl (121) größer ist als die nach den zuverlässigsten analytischen Methoden erhaltene (119,6), obwohl die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Abscheidung eine Verkleinerung derselben zeigen sollten, so prüfte Er die zur Verwendung gekommenen Lösungen von Antimonchlorür auf etwaige Verunreinigungen. Es ergab nun zwar eine erneute Untersuchung, bei welcher vorher früher verwendete Leinwandsäckchen durch reine Thonzellen ersetzt wurden, für das Atomgewicht  $Sb = 120,7$  (im Mittel); allein diese Zahl ist von der früheren nicht erheblich verschieden und liegt immer noch ziemlich viel höher als die von Cooke<sup>3)</sup> ermittelte<sup>4)</sup>. Es ist deshalb möglich und wahrscheinlich, daß, wenn auch die gewöhnlichen Verunreinigungen (Eisen und Arsen sowie Wismuth) in dem verwendeten Antimon nicht nachzuweisen waren, dennoch vielleicht eins der seltenen Elemente (Germanium?) in demselben vorhanden gewesen sei.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 153. — <sup>2)</sup> JB. f. 1831, 279. — <sup>3)</sup> JB. f. 1877, 284; f. 1880, 333; f. 1881, 3. — <sup>4)</sup> In den citirten Originalabhandlungen von Cooke ist übrigens  $Sb = 120$  und nicht, wie Popper citirt, 119,6 angegeben (F').

T. S. Humpridge<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über das *Atomgewicht des Berylliums*<sup>3)</sup> fortgesetzt und ausführlich mitgeteilt. Er bestimmte nunmehr die *specifische Wärme* des sorgfältig gereinigten Metalls und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Zur Reinigung des letzteren fällte Er es wie früher<sup>2)</sup> aus dem Chlorid, welches selbst aus einem Carbonat bereitet wurde, das vorher mit Ammoniumdicarbonat (zur Fällung des Eisens) sorgfältig bearbeitet war. Um auch das Aluminium auf diesem Wege völlig zu entfernen, muß man die Operation mehrfach wiederholen und zuletzt eine nicht völlig zur Lösung des Berylliums ausreichende Menge Carbonat hinzufügen, wodurch neben der Spur des verbleibenden Berylliums sich die ganze Menge des Aluminiums befindet. Die Lösung des Carbonats wird später zweckmäÙig durch Einleiten von Dampf zersetzt. Zur Reduction des Chlorids bediente Er sich einer Art von Lampenschwarz, die in England unter dem Namen *Gas-Schwarz* (gas black) bekannt ist und die ziemlich reinen Kohlenstoff vorstellt. Das so erhaltene Metall bestand aus 99,20 Proc. Beryllium, 0,7 Proc. Berylliumoxyd und 0,1 Proc. Eisen; es war also fast völlig rein. Da aber diese Probe ein lockeres Metall vorstellte, welches viel Luft einschloÙ, die nicht zu entfernen war, so wurde zur Untersuchung eine andere verwendet, die 99 Proc. *Be*, 0,43 Proc. *BeO* und 0,57 Proc. *Fe* enthielt. Letztere ergab zunächst das specifische Gewicht 1,89 im Mittel, wonach sich (aus den bekannten specifischen Gewichten von *BeO* und *Fe*) für das reine Metall  $d_{20/20} = 1,85$  berechnen lieÙ. Dieses Beryllium untersuchte Er mittelst seines früheren Calorimeters auf seine specifische Wärme, derart, daÙ als Flüssigkeit gereinigtes *Terpentin* in Anwendung kam. Dieses ergab nach drei verschiedenen Methoden die specifische Wärme  $k_{10} = 0,4112$ ; die Aenderung derselben bei steigender Temperatur wurde sodann (für Terpentin) nach Regnault der Formel  $k_t = k_0 + 0,00124t$  gemäß in Rechnung gebracht. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgender

---

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 39, 1. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 35; f. 1885, 32. — <sup>3)</sup> Vgl. namentlich JB. f. 1880, 4, 290, 291 und 291 f.

Tabelle niedergelegt, bei welcher die Zahlen I. die wirklich gefundenen Gröſsen, II. die nach den angegebenen Unreinigkeiten des Berylliums berechneten vorstellen:

	I.	II.
Versuche 1 und 2 . . . $C_{100}^{11} = 0,4267$		0,4286
" 3 " 4 . . . $C_{145}^{13} = 0,4500$		0,4515
" 5 " 6 . . . $C_{193}^{11} = 0,4676$		0,4696
" 7 " 8 . . . $C_{240}^{13} = 0,4866$		0,4885
" 9 " 10 . . . $C_{312}^{14} = 0,5087$		0,5105
" 11 . . . . . $C_{360}^{11} = 0,5178$		0,5199
" 12 . . . . . $C_{447}^{17} = 0,5384$		0,5403

Aus der Tabelle erhellt zur Genüge, daß die specifische Wärme des Berylliums rasch und stetig mit wachsender Temperatur steigt. Da nun die Gesamtwärme  $Q_t$ , welche 1g Substanz von 0 bis  $t^0$  erwärmt, ausgedrückt werden kann durch die Gleichung:  $Q_t = kt + \alpha t^2 + \beta t^3$  (worin  $k$  = der specifischen Wärme ist und  $\alpha$  wie  $\beta$  Constanten bedeuten), so ist die mittlere zwischen den Temperaturen  $t'$  und  $t$  gelegene specifische Wärme gleich  $c_p^t = k + \alpha(t + t') + \beta(t^2 + tt' + t'^2)$ . Die numerischen Werthe der Constanten sind nun nach den oben gegebenen Daten berechnet:  $k = 0,3756$ ;  $\alpha = 0,00053$ ;  $\beta = -0,00000038$  und es ergibt demzufolge eine Zusammenstellung der oben gefundenen und hiernach berechneten Werthe Folgendes:

$t' : t$	$C_p^t$ gefunden:	$C_p^t$ berechnet:
11° : 100°	0,4286	0,4302
13° : 155°	0,4515	0,4505
11° : 193°	0,4696	0,4687
15° : 240°	0,4885	0,4875
14° : 312°	0,5105	0,5097
11° : 360°	0,5199	0,5215
17° : 447°	0,5403	0,5425

Wenn die drei Constanten  $k$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  bekannt sind, so ergibt sich die wahre specifische Wärme mittelst der obigen Gleichung bei irgend einer Temperatur ( $k_t$ ) dadurch, daß  $t = t'$  gesetzt wird; woraus folgt:  $k_t = k + 2\alpha t + 3\beta t^2$  oder mit den eingesetzten Werthen  $k_t = 0,3756 + 0,00106t - 0,00000114t^2$ ; woraus sich die Werthe für  $k_t$  berechnen:  $k_0 = 0,3756$ ;  $k_{100} = 0,4702$ ;  $k_{200} = 0,5420$ ;  $k_{300} = 0,5910$ ;  $k_{400} = 0,6172$ ;  $k_{500} = 0,6206$ .



Die spezifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa  $400^{\circ}$  ( $470^{\circ}$ ), um sodann wieder zu fallen; indess scheint bei Temperaturen oberhalb  $500^{\circ}$  dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäß würde das *Atomgewicht* des *Berylliums*  $= 9,1$  anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde  $A \cdot c = 5,64$ ; also eine Zahl, wonach das frühere<sup>1)</sup> Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde  $\text{BeO}$  wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mußte, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Plattingefäßes, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode<sup>2)</sup>) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Plattingefäßes eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für  $d$  die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel  $\text{BeCl}_2$ , welche die Dampfdichte  $d = 2,76$  verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson<sup>3)</sup> bereitet und durch Sublimation in einem Plattingefäß gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei  $450^{\circ}$ ). Für letzteres ergab die Dampfdichte  $d = 6,336$  (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers  $\text{BeBr}_2$  (welche 5,84 verlangt, während für  $\text{BeBr}_3$   $d = 8,76$  hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums*  $= 9,1$  sowohl nach der spezifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 256. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 30 f. — <sup>3)</sup> Dasselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhang zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium*  $2\text{BeCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches bereits von Debray<sup>1)</sup> dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, daß man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschuß des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhang beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> veröffentlichte einen Aufsatz über die *Äquivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indess gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Äquivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd  $\text{Tr}_2\text{O}_3$ , während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Äquivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des *Funkenspectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler<sup>4)</sup>.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1855, 360. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 395, 483 (Berichtigung). —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1291; 103, 452; Chem. News 55, 4. — <sup>4)</sup> Dieser JB. anorg. Chemie.

Ersterer fand, daß, wenn a priori angenommen wird, das Metall stehe nach der Mendelejew'schen Anordnung zwischen Silicium und Zinn, man folgendermaßen calculiren könne. Die Differenz zwischen Si (28,0) und Sn (118,0) ist gleich 90, diejenige der damit zu vergleichenden Metalle Al (27,5), Ga (69,9) und In (113,5) gleich 42,4 resp. 43,6; die Differenz der Wellenlängen (im Mittel aus zwei Beobachtungen für eine blaue und violette Linie) von Si (401,0), Gr (445,3) und Sn (507,7) gleich 44,3 resp. 62,4; die von Al (395,2), Ga (410,1) und In (430,6) gleich 14,9 resp. 20,5. Es beträgt nun die Aenderung in der Atomgewichtsdifferenz Al — Ga — In 1,2 ( $43,6 - 42,4 = 1,2$ ), d. i.  $0,028302 \times 42,4 (= 1,2)$ ; während die Aenderung in der Differenz der Wellenlängen Si — Gr — Sn gleich 18,1 ( $62,4 - 44,3 = 18,1$ ), d. i.  $0,4086 \times 44,3 (= 18,1)$ <sup>1)</sup>, sowie diejenige der Wellenlängen Al — Ga — In gleich 5,6 ( $20,5 - 14,9 = 5,6$ ), d. i.  $0,37584 \times 14,9 (= 5,6)$  ist. Um also mit Hülfe dieser Daten das Atomgewicht des Germaniums zu erfahren, läßt sich unter der Annahme, daß dem Wachsthum des Atomgewichts dasjenige der Wellenlängen proportional sei, folgende Proportion aufstellen: Al — Ga — In.  $\lambda$  (37,584): Al — Ga — In. Atomgew. (28,302) = Si — Gr — Sn.  $\lambda$  (40,86): x, in welcher x die unbekannte Aenderung der Differenz (multiplicirt mit 100) zwischen dem Atomgewicht vom Silicium und Germanium resp. Germanium und Zinn vorstellt. Hiernach ergibt sich  $x = 3,063$  als Aenderung der Atomgewichtsdifferenz pro 100. Da die Differenz zwischen Si und Sn = 90, so ist demzufolge die zwischen Si und Gr =  $90 / (2 + 0,03063) = 90 / 2,03063 = 44,32$ ; wonach das Atomgewicht des Germaniums = 72,32 wäre, weil Gr (72,32) — Si (28,0) = 44,32 und ferner die Atomgewichtsdifferenz zwischen Germanium und Zinn (118,0) = 45,68 betragen würde. — Auch nach der Berechnung mit Zugrundelegung nur eines einzigen Strahles von geringerer Brechbarkeit für Si, Gr, Sn resp. Al, Ga, In ergab sich ein ganz ähnliches Resultat, nämlich Germanium mit dem Atomgewicht 72,27.

---

<sup>1)</sup> Im Original steht 0,4051, welche Zahl aber nach der Berechnung unrichtig ist (F').

Cl. Zimmermann<sup>1)</sup> hat von Neuem<sup>2)</sup> eine Bestimmung des Atomgewichts von *Kobalt* sowie *Nickel* vorgenommen. Da es für diesen Zweck zunächst darauf ankam, durchaus reine Präparate darzustellen, so benutzte Er eine Methode, wonach mittelst *Quecksilberoxyd* die Chloride (oder Sulfate) der beiden Metalle vollständig vom *Eisen* (und *Aluminium*) getrennt werden können. Zu dem Zwecke wird die *kalte* Salzlösung so lange mit dem geschlammten *Quecksilberoxyd* versetzt, bis die Farbe des Niederschlags einen Gehalt von (basischem) Kobaltsalz anzeigt. Dieses wird nämlich wie Nickel bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringer Menge und zwar erst nach längerem Stehen dadurch gefällt, während Eisen (und Aluminium) sogleich und vollständig sich niederschlagen. Das bei dieser Operation erhaltene Filtrat ist also völlig frei von Eisen; wobei nur zu bemerken ist, daß das anzuwendende *Quecksilberoxyd* mittelst reinsten, aus Natrium erhaltener Natronlauge aus sublimirtem Handels-*Quecksilberchlorid* (nach Zusatz von  $\frac{1}{10}$  *Quecksilberoxyd*) abgeschieden werden muß. Aus der gewonnenen Lösung des Kobaltsalzes läßt sich das verunreinigende Nickel nach der bekannten Methode durch Bromwasser und Cyankalium fällen, sowie aus dem völlig nickelfreien Filtrat das Kobalt, nachdem das Cyan durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure entfernt war, wiederum durch *Quecksilberoxyd* niederschlagen. Hierfür ist indeß nunmehr so zu verfahren, daß man zu der bei der letzteren Operation verbleibenden, in Wasser gelösten Masse in reichlicher Menge Chlornatrium bringt, sodann das geschlammte Oxyd im Ueberschuß hinzufügt und kocht. Es entsteht dadurch aus dem anfänglich gebildeten Kobaltoxydul Kobaltoxydhydrat, welches nach dem Auswaschen durch Erhitzen über dem Gebläse in *Kobaltoxydoxydul*,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , zu verwandeln ist (in Form dieses Oxyduls läßt sich *Kobalt* auch quantitativ bestimmen). Uebrigens kann man auch das Kobalticyankalium des nickelfreien Filtrats als

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 324. — <sup>2)</sup> Vgl. unter den älteren Bestimmungen namentlich die von Schneider, JB. f. 1857, 225 f.; Marignac, daselbst; Damas, JB. f. 1859, 1 f.; Russel, JB. f. 1863, 265; f. 1869, 271; Winkler, JB. f. 1867, 289.

Kobalticyankupfer fällen, dieses durch Glühen zersetzen, aus der erhaltenen Masse, nach dem Auflösen in Salzsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheiden und endlich das Kobalt in obiger Weise mit Quecksilberoxyd niederschlagen. Natürlich läßt sich ferner aus der gemischten Kobalt-Nickel-Lösung mittelst Kaliumnitrit (oder besser einer gemischten Auflösung von Chlorkalium und reinem Natriumnitrit) das Kobalt zur Abscheidung bringen; das Kobaltikaliumnitrit wird danach völlig mit Kaliumacetat ausgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt und nach Hinzufügung von oxalsaurem Ammon<sup>1)</sup> die Lösung elektrolysiert. Das Metall ist endlich in Salzsäure zu lösen und mit Quecksilberoxyd nach Obigem rein abzuscheiden. — Zur *Atomgewichtsbestimmung* bediente Zimmermann sich im Wesentlichen der Methode von Russel<sup>2)</sup>, d. h. Glühen des Oxyduls im Wasserstoffstrome. Zu dem Ende wurde zunächst das Kobaltoxydoxydul innerhalb eines mit einem Siebchen versehenen Platintiegels in einem Strome von Stickstoff oder Kohlensäure geglüht, wodurch *Kobaltorydul* entstand, und dieses nunmehr in einem raschen Strome von Wasserstoff zu Metall reducirt<sup>3)</sup>. Aus diesen [10] Versuchen resultirte  $\text{Co} = 58,742$  ( $\text{O} = 15,96$ ). Ueber das Kobaltoxydul machte Er noch folgende, mit den Angaben der Lehrbücher zum Theil nicht übereinstimmende Angaben. Das geglühte Oxydul besitzt eine hellbraune Farbe, verändert sich selbst bei monatelangem Liegen an kalter (trockener?) Luft nicht, geht jedoch durch Erhitzen auf dem Platinblech leicht in ein schwarzes höheres Oxyd über; es ist nicht magnetisch; in verdünnten Säuren, auch Essig-, Wein- und Oxalsäure, löst es sich leicht; Ammoniak verändert es auch in der Wärme nicht, dagegen bewirkt 13procentige Chlorammoniumlösung beim Erwärmen unter Entbindung von Ammoniak eine tiefblau gefärbte, beim Erkalten roth werdende Auflösung; analog verhält sich Rhodanammonium; endlich lösen auch concentrirte Kali- sowie Natronlauge das Kobaltoxydul in der Wärme mit tiefblauer Farbe, welche Lösung

<sup>1)</sup> Siehe Classen, JB. f. 1881, 1151 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1863, 265. — <sup>3)</sup> Für die einzelnen Operationen vgl. auch Zimmermann: Uran; diesen JB.: anorganische Chemie.

jedoch nach längerem Stehen unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat oder beim Verdünnen unter Abscheidung von Kobaltoxydulhydrat sich zersetzt. — Zur Reindarstellung von *Nickeloxydul* löst man käufliches Nickeloxyd in concentrirter Salzsäure, dampft ein, nimmt mit Wasser auf, trennt von der zurückbleibenden Kieselsäure durch Filtration, behandelt zur Entfernung von Kupfer mit Schwefelwasserstoff, löst den Rückstand von dem verdampften Filtrat in Wasser, filtrirt von Neuem (um etwas Schwefel zu entfernen) und versetzt so lange mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dieser wird in Essigsäure gelöst, das Ganze mit Kaliumnitrit längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt zur Abscheidung des Kobalts, das nunmehr erhaltene Filtrat mit Bromwasser im Ueberschuß einen Tag lang an einen warmen Ort gestellt, wodurch etwas Manganhyperoxydhydrat ausfiel, die klare Lösung verdampft, der Rückstand von Neuem gelöst und endlich derart mit geschlammtem Quecksilberoxyd behandelt, daß letzteres zunächst der kalten Lösung (siehe oben) bis zur grünlichen Färbung des Niederschlages (also der vollständigen Abscheidung des Eisens) hinzugesetzt wird. Aus dem letzten Filtrate muß dann das Nickeloxydulhydrat unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze mittelst des Quecksilberoxyds nach Obigem gefällt resp. durch die (unter Umständen zehnmal) wiederholte Operation gereinigt werden. Man wäscht es danach aus und glüht es stark an der Luft zur Entfernung des Quecksilbers. Auch elektrolytisch als Metall, nach Classen<sup>1)</sup>, kann es zunächst aus der kieselsäure-, kupfer- und kobaltfreien Lösung unter reichlichem Zusatz von Ammoniumoxalat gewonnen, sodann in Lösung gebracht und nun mit Quecksilberoxyd + Chlornatrium als Oxydul gefällt werden. Das an der Luft geglühte Nickeloxydul, dem Spuren von Nickelhydroxyd anhaften, läßt sich in einem Strome von Kohlensäure oder Stickstoff bis zur Gewichtsconstanz völlig oxydfrei, also von der Formel  $\text{NiO}$ , erhalten. Dieses wurde in der gleichen Weise wie das Kobaltoxydul im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 1151 f.

und derart das *Atomgewicht* des Nickels im Mittel aus elf Versuchen zu  $\text{Ni} = 58,557$  gefunden ( $\text{O} = 15,96$ ). Das *Nickeloxydul* besitzt zum Unterschiede von den Angaben der Lehrbücher eine schöne hellgrüne Farbe; es färbt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche tiefgelb, giebt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe zurück. Es ist nicht magnetisch; in Mineralsäuren, namentlich Salzsäure, ist es beim Erwärmen löslich, löst sich jedoch (zum Unterschiede von Kobaltoxydul) weder in Essigsäure noch Chlorammonium oder Rhodanammonium; auch concentrirte Natronlauge ist darauf ohne Einwirkung, dagegen bildet neutrales Kaliumsulfat damit eine tiefbranne, beim Erkalten gelbe Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst.

J. Waddell<sup>1)</sup> veröffentlichte Untersuchungen über das Atomgewicht des *Wolframs*. Um das reine Metall darzustellen, operirte Er mit *Scheelit* (wesentlich wolframsaures Calcium<sup>2)</sup>), der etwas Eisen und Molybdän neben Kieselsäure enthielt. Das Mineral wurde mit Königswasser behandelt, das Gelöste abgossen und das Ungelöste (Gemenge von Wolframsäure, Kieselsäure und Molybdänsäure) mit saurem schwefelsaurem Kalium (gleiche Theile) geschmolzen, welches *Wolframsäure* + *Molybdänsäure* als Kaliumsalze löst, während die Kieselsäure ungelöst verbleibt, die übrigens noch mit verdünntem Ammoniumcarbonat auszuwaschen ist. Um die letzten Spuren von Wolfram zu entfernen, muß die Kieselsäure noch einmal mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen und in obiger Weise ausgezogen werden. Zur Trennung der Wolframsäure (und Molybdänsäure) vom Kaliumsulfat verwendete Er die Methode der Fällung der ersteren Säure mittelst Mercuronitrat, die sich indess wegen Schwierigkeiten in den Operationen des Fällens und Filtrirens etwas umständlich erwies. Zunächst fällt zwar wolframsaures Quecksilberoxydul nieder, später wirkt aber auch das Kaliumdisulfat auf das Quecksilbernitrat, wodurch von Neuem ein Niederschlag entsteht. Es muß also vorsichtig gefällt, sowie später das wolframsaure Quecksilber mit quecksilbernitrathaltigem Wasser gewaschen

---

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 280. — <sup>2)</sup> JB. f. 1874, 1271.



werden. Die sodann aus dem Mercurosalze durch Königswasser gefällte freie Wolframsäure ist später mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu waschen; um sie von Molybdän zu trennen, fällt man die Lösung ihres Natriumsalzes (durch Schmelzen mit Natriumcarbonat gewonnen), nach dem Hinzufügen von Weinsäure und sodann nach Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von Schwefelmolybdän ab, verdampft das Filtrat, erhitzt den Rückstand bis zur Schwärzung und oxydirt ihn nunmehr mit Salpeter, bis die kohlige Masse verschwunden ist. Aus der Schmelze läßt sich nunmehr die Wolframsäure ausfällen; es ist indeß nicht einmal nöthig, die Weinsäure in angegebener Weise mit Salpeter zu entfernen, wenn man zur ursprünglichen, durch Schwefelwasserstoff zu fällenden und mit ersterer (150 g, in Lösung) in nicht übermäßiger Menge versetzten, aus 300 g wolframsaurem Salze bereiteten Lösung nur sehr wenig Salzsäure giebt. Ist dann das Molybdän als Sulfid gefällt, so wird das Filtrat, nachdem es durch einen mehrstündigen Luftstrom die blaue Farbe (herrührend von etwas reducirter Wolframsäure) verloren hat, in folgender Art fractionirt gefällt. Zu der in einer Porcellanschale befindlichen, kochenden Lösung giebt man 20 bis 30 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,135 spec. Gewicht und kocht, bis ein beträchtliches Präcipitat erscheint, gießt nunmehr Alles in ein 2 Liter-Becherglas, füllt mit heißem Wasser auf, läßt absetzen, decantirt und wäscht zweimal mittelst Decantiren aus. Die gesammten Flüssigkeiten werden sodann auf das ursprüngliche Volum eingedampft, von Neuem in angegebener Weise mit Salzsäure gefällt und derart im Ganzen elf Präcipitate gewonnen, von denen das erstere dunkelgrün, das zweite bis siebente hellgelb und die übrigen schmutziggrün aussehen. Von diesen Niederschlägen wurden Nr. 3, 10 und 7 für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung von Wolfram gereinigt, derart, daß Er dieselben durch Decantation mehrmals auswusch, sodann auf dem Filter mit 3 procentiger Salzsäure überspülte, nunmehr in Ammoniak auflöste und derart mit Chlorwasserstoffsäure fällte, daß in einen Ueberschuß derselben die kochende Lösung eingetragen wurde. Hiernach wäscht man das Präcipitat wieder anfangs



durch Decantiren, sodann auf dem Filter so lange aus, bis ein ablaufender Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt, trocknet es danach und erhitzt es endlich im pulverförmigen Zustande einige Stunden auf Rothgluth in einem Luftstrome, um die letzten Spuren Ammoniak und Chlorammonium zu entfernen, sowie vollkommene Oxydation zu erwirken. Auf diese Weise erhalten, erscheint die *Wolframsäure* als völlig homogene, schön hell canariengelbe Substanz. Zur *Atomgewichtsbestimmung* des Wolframs erhitzte Er diese Wolframsäure innerhalb eines Porcellanrohres auf einem Schiffchen in einem Strome von sorgfältig (durch Bleinitrat, Silbernitrat, kaustischem Kali und concentrirter Schwefelsäure, welche Substanzen resp. deren Lösungen sich in mit Bimsstein gefüllten U-Röhren befanden) gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff. Hierdurch fand Er  $Wo = 184,04$  ( $H = 1$ ) im Mittel. Uebrigens ist zu bemerken, daß das Erhitzen vorsichtig zu geschehen hat, da anderenfalls eine Verflüchtigung der Wolframsäure zu befürchten ist. — Statt des Scheelits kann man auch käuflichen *Tungstein* auf *Wolframsäure* verarbeiten, welches derart geschieht, daß man ihn innerhalb einer Porcellanröhre in einem Fletscher'schen<sup>1)</sup> Ofen erhitzt, indem zugleich ein Luftstrom die Röhre durchzieht. Auf die Weise entwickelten sich Dämpfe von schwefliger Säure, in welchen etwas Molybdänsäure nachgewiesen werden konnte, während im Uebrigen das Mineral zu einer anfangs grünlichen, dann, im Verlaufe von etwa 30 Stunden, gelben Pulver oxydirt wurde. Die grünliche Masse erwies sich indess als völlig geeignet zur Gewinnung der Wolframsäure, und zwar ließ sich dies durch Schmelzen mit dem halben Gewichte Natriumcarbonat erreichen. Nach der Operation digerirt man mit Wasser, verdampft das Filtrat in einer Silberschale unter Hinzufügung von Ammoniumcarbonat, filtrirt den entstehenden Niederschlag (Calciumcarbonat) ab, verdampft von Neuem, und endlich, wenn kein Niederschlag mehr in der abgegossenen Flüssigkeit erscheint, zur Trockne. Aus dem nunmehr gewonnenen Gemisch von wolframsaurem und kohlen-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 1860.

saurem Salze läßt sich dann die Wolframsäure leicht ausfällen.

Zufolge eines kurzen Berichtes über eine Arbeit von J. R. Rydberg<sup>1)</sup>, betreffend die Beziehungen von *Sättigungscapacität* und *Atomgewicht* der *Elemente* ist zu erwähnen, daß sich z. B. die *Anzahl* ihrer Oxyde (nicht nur deren Zusammensetzung) mit dem Atomgewichte periodisch verändert. Die Minima in einer derartigen Zusammenstellung nahmen die Elemente Be, B, Al, Si, Sc, Zn, Ga, Y, Zr, Cd, In, La, Yb, Th ein, welche sämmtlich nur ein Oxyd bilden und die der zweiten, dritten und vierten Gruppe angehören. Die Maxima werden repräsentirt durch N, Cl, V, Cr, Mn, Br, Mo, Ru, Ir, Os; diese befinden sich in der Mitte zwischen zwei Minima in der siebenten Gruppe oder in deren Nähe.

L. Dulk<sup>2)</sup> lieferte eine Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Betrachtungen über *Gravitation* und *Atomgewicht*. Ausgehend von der Annahme, das Atom lasse sich in der Ebene als ein Kreis darstellen, derart, daß das Atomgewicht dem Kreisinhalt umgekehrt proportional sei und daß die Fernwirkung dieses Kreises proportional dem Atomgewicht, sowie umgekehrt proportional sei dem Quadrate der Entfernung vom Kreismittelpunkt — gelangte Er dazu, das Atomgewicht des *Wasserstoffs* durch folgende Relation zu repräsentiren.  $H = 1$  wird dargestellt als Inhalt eines Kreises, dessen Radius  $r = 1$  ist. Man hat mithin die Gleichung  $1/r^2 = 1 = H$ . Sind in diesem Kreise zwei kleinere mit dem Radius  $r = 1/2$  eingeschrieben, so erhält man den Werth  $2 \cdot 1/r^2 - 1 = 7 = Li$ , also des Atomgewichts des *Lithiums*. Um für eine grössere Reihe in der Richtung des Durchmessers eingeschriebener Kreise die Rechnung auszuführen, resp. den Inhalt der zwei äussersten derselben zu berechnen, hat man einen Factor  $\rho$  einzuführen, welcher die Weglänge repräsentirt, die nach Abzug der Radien der beiden äussersten Kreise verbleibt. Sei also der Radius eines von drei eingeschriebenen Kreisen gleich  $1/3$ , so wird  $\rho = 2 \cdot 3/3 - 2/3 = 4/3$ ;

<sup>1)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 983 — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 982 bis 942. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 27, wo statt J. Dulk zu lesen ist: L. Dulk.

die entsprechende Gleichung für das Atomgewicht wird dann  $2 \cdot \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\rho^2} = \text{Atomgewicht}$ . Auf die Weise fand sich, daß für *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* die Berechnung der Atomgewichte Werthe ergab, die mit den gefundenen annähernd übereinstimmten. In ähnlicher, wenn auch nicht ganz analoger Weise wurden die Atomgewichte einiger Schwermetalle berechnet; näher auf den Inhalt dieser reichlich hypothetischen Entwicklungen einzugehen, ist aber hier nicht der Ort.

Die Arbeit von F. M. Raoult<sup>1)</sup> über die Bestimmung des *Molekulargewichts* aus der molekularen Temperaturerniedrigung, welche die Auflösung des betreffenden Körpers in Wasser u. s. w. zeigt, ist auch in ein anderes Journal<sup>2)</sup> übergegangen. Nachzutragen ist, daß die Constanten, welche für die Bestimmung der *Basicität* einer *Säure* oder der *Valenz* eines *Metalls* dienen, nicht, wie vermuthet wurde, willkürlich gewählt sind, sondern sich gleichfalls aus der molekularen Temperaturerniedrigung ihrer Lösung berechnen. Z. B. ist der Coefficient derselben für Kaliumcarbonat  $A = C/P = 0,292$  und mithin für sein Aequivalent (69)  $E = 0,292 \times 69$ , woraus folgt  $A = 20,1$ ; also der früher gegebenen Constante (20) fast gleich. Ganz analog wurden auch die Zahlen (35 resp. 15) für ein- resp. drei- und vierbasische Säuren, sowie ein- resp. drei- und vierwerthige Metalle berechnet. Ausnahmen von dieser Regel fanden sich mehrere; z. B. für *Cadmium* (aus Chlorcadmium bestimmt), sowie *Quecksilber* (aus Quecksilberchlorür), von denen das erstere  $E = 16,7$  und das letztere  $E = 14,1$  ergab; Zahlen, welche von der geforderten Zahl (20) ziemlich weit abweichen.

E. Paternò und R. Nasini<sup>3)</sup> untersuchten die von Raoult<sup>4)</sup> gegebene Regel zur Bestimmung des *Molekulargewichts* für die Anwendung auf einige polymere und solche Verbindungen, deren Molekulargewicht auf anderem Wege nicht wohl zu bestimmen ist, resp. unsicher erscheint. Außerdem wurden Substanzen nach dieser Methode verglichen, deren Dampfdichte bereits fest-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 41. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 317. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 262; Ber. 1886, 2527. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 41; siehe auch diesen JB., oben.

gestellt ist (Kyanmethin). Folgendes sind die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse:

Verbindung	Lösungsmittel	Mittlere molekulare Temperaturerniedrigung $C/P$	Anzahl der Versuche
Aldehyd, $C_2H_4O$ . . . . .	Wasser	18,73	4
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$ . . . . .	„	19,60	2
Acetonitril, $CH_3CN$ . . . . .	„	17,88	3
Kyanmethin . . . . .	„	5,67 bis 9,67	9
„ . . . . .	Essigsäure	23,68	1
Cyanamid, $CN_2H_2$ . . . . .	Wasser	16,28	1
Dicyandiamid, $(CN_2H_2)_2$ . . . . .	„	15,54	1
Lapachosäure, $C_{15}H_{14}O_3$ . . . . .	Benzol	46,27	1
Lapachon, $C_{15}H_{14}O_8$ . . . . .	„	43,10	1
Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$ . . . . .	Essigsäure	43,18	2
Pikrotoxydhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$ . . . . .	„	42,98	2
Santonid, $C_{15}H_{18}O_8$ . . . . .	Benzol	47,36	1

Im Allgemeinen zeigt die Tabelle Uebereinstimmung mit den auf diesem und auf anderem Wege gefundenen Molekulargrößen. Jedoch müßte noch Raoult's Regel dem Kyanmethin<sup>1)</sup> nicht die übliche, sondern die Formel  $(CH_3CN)_6$ ,  $(CH_3CN)_7$  oder  $(CH_3CN)_8$  zukommen und ebenso stände die angegebene Formel des *Pikrotoxins* mit der analytisch festgestellten<sup>2)</sup> durchaus im Widerspruch.

A. E. Nordenskiöld<sup>3)</sup> fand, daß ein neues *Gadolinit*-Mineral<sup>4)</sup>, welches *Kainosit* genannt wird und aus *Hitterö* in Norwegen stammt, sowie wesentlich ein Silicat (mit etwas Carbonat gemengt) der gemischten Oxyde von *Yttrium*, *Erbium* und *Ytterbium* vorstellt, einen gleichen Gehalt an diesen Oxyden (der Summe nach, welche Er *Gadoliniumoxyd* nennt) enthält, als wie

<sup>1)</sup> JB. f. 1868, 633; f. 1883, 490. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1399. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 795; Chem. News 54, 241. — <sup>4)</sup> Ueber Gadolinit siehe JB. f. 1871, 1146; f. 1878, 260 f.

die übrigen bekannten, verschiedene Säuren enthaltenden Gadolinit-Mineralien [*Azzhenit*, von Engström 1877 gefunden, welches ein gemischtes Silicat und Tantalat ist, *Xenotim*<sup>1)</sup>, *Fergusonit*<sup>2)</sup>, *Eudialyt*<sup>3)</sup>, *Cleveit*<sup>4)</sup> und *Fluocerit*, letzteres von Nordenskiöld entdeckt]. Um das *Molekulargewicht* des Oxydgemisches (Gadoliniumoxyd) zu bestimmen, resp. letzteres zunächst rein abzuscheiden, löst man das Mineral in Salzsäure oder Schwefelsäure, entfernt Kieselsäure, Tantalsäure, Niobsäure u. s. w. auf bekannte Weise, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure und schlägt die Oxyde des Cers, Yttriums u. s. w. mit Ammoniumoxalat<sup>5)</sup> nieder. Das Präcipitat wird in Schwefelsäure zur Rothgluth nach dem Auflösen erhitzt und sodann Yttrium, Erbium und Ytterbium von den Oxyden des Cers, Lanthans, Didyms u. s. w. durch Fällung der letzteren mittelst einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat getrennt. Aus dem Filtrat scheidet man das sogenannte Gadoliniumoxyd zunächst zweimal durch Ammoniak, sodann mit Ammoniumoxalat ab, welchen letzteren Niederschlag man durch Glühen von der Oxalsäure trennt. Endlich wird, zur eigentlichen Bestimmung des Molekulargewichts, eine bestimmte Menge „Gadoliniumoxyd“ mit Schwefelsäurehydrat ins Sulfat verwandelt und der Ueberschufs des letzteren durch Erhitzen auf Dunkelrothgluth entfernt. Auf die Art wurde für das Gemisch der drei Oxyde das Molekulargewicht im Mittel = 261,9 gefunden; ein eigenthümliches Factum, welches besagt, daß die Körper: *Yttrium*-, *Erbium*- und *Ytterbiumoxyd* nicht nur in der Natur stets vergesellschaftet, sondern in den gleichen Verhältnissen vergesellschaftet vorkommen.

V. Meyer<sup>6)</sup> gab in einer kurzen Notiz eine Modification Seines<sup>7)</sup> Verfahrens der Bestimmung der *Dampfdichte* durch Luftverdrängung, darin bestehend, daß Er statt in den gläsernen Mantel für hochsiedende Flüssigkeiten die Heizmasse (Thymol, Naphtalin) in einen Tiegel brachte, auf dessen Rand, durch

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 1233. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 1230; f. 1870, 1313; f. 1871, 1164, 1165. — <sup>3)</sup> JB. f. 1870, 1286. — <sup>4)</sup> JB. f. 1878, 1216; f. 1884, 1988. — <sup>5)</sup> Vgl. Auer v. Welsbach, JB. f. 1883, 357 ff. und JB. f. 1884, 392 ff. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 1861. — <sup>7)</sup> JB. f. 1878, 30 f.

Quecksilber abgesperrt, ein weiteres Glasrohr aufgestellt werden kann, welches nunmehr als Mantel (ohne Kugel) dient.

W. Alexejew (Alexeew<sup>1)</sup>) hält gegenüber den Ansichten von Menschutkin und Konowalow<sup>2)</sup>, welche eine *katalytische* Wirkung des Glases auf die zur *Dampfdichte*bestimmung in einem Rohr erhitzte Masse supponirten, daran fest, daß, wie Er schon früher<sup>3)</sup> behauptete, eine solche Wirkung im Wesentlichen keine katalytische, sondern eine chemische sei, hervorgerufen durch die Einwirkung der betreffenden, zur Verdampfung kommenden Alkylhalogene (*Propylbromid* und *Amylchlorid*) auf den Alkali-gehalt des Glases. Er hält es für möglich, daß, wenn nach dem Versuch die durch Erkalten des Rohres aus dem Dampf zurückgebildete Flüssigkeit wieder längere Zeit im Glase steht, der umgekehrte Proceß vor sich gehe, d. h. das zersetzte Alkylhalogen bei der nunmehr niedrigeren Temperatur aus dem abgespaltenen Halogenwasserstoff wieder von Neuem entstehe.

L. F. Nilson und O. Pettersson<sup>4)</sup> haben zur Bestimmung der *Dampfdichte* flüchtiger Körper einen *Apparat* construirt, der auf der Meyer'schen Methode durch Luftverdrängung beruht, jedoch zugleich ermöglicht, während der Operation eine constante Temperaturbestimmung vorzunehmen. Dies geschieht mit Hülfe eines Manometers, in welchem durch Ausdehnung des Gases unter constantem Druck die Temperatur mittelst der Formel

$$V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W_0 = V_0 \text{ berechnet wird } (x = \text{der Temperatur,}$$

$V_0 =$  dem Volumen der Luft im Gefäß bei  $0^\circ$ ,  $\gamma =$  dem Ausdehnungscoefficienten desselben,  $\alpha =$  demjenigen der Luft bei constantem Druck,  $x =$  der gesuchten Temperatur und  $W_0 =$  dem Volum der Luft im Meßrohr  $M$  bei  $0^\circ$ ). Will man die Temperatur im letzteren nicht bei  $0^\circ$  halten, so muß natürlich  $W$  mit dem entsprechenden Coefficienten multiplicirt werden, wonach

$$\text{die Gleichung zu } V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W \frac{1}{1 + \alpha t_0} = V_0 \text{ wird. Aus}$$

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 812. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 45. — <sup>3)</sup> Daselbst und JB. f. 1884, 58. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 1; Ann. chim. phys. [6] 9, 554; vgl. JB. f. 1884, 61 f. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878 30 f.; f. 1879, 48; siehe auch JB. f. 1884, 58 f.

dieser erhält man durch einige Transformationen  $x = \frac{W}{V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) - W\alpha}$ ; wird außerdem die Temperatur im Meßrohr genau auf  $15,5^\circ$  erhalten, was sich leicht ausführen läßt, so wird die Quantität  $V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) = \text{Const.} = k$ ; woraus sich ergibt:  $x = \frac{W}{k - W\alpha}$ . Ueber die Beschreibung des Versuchsapparates und Ausführung der Versuche selbst ist im Original nachzulesen, ebenso über den *Apparat* zur Darstellung von reinem *Chlorberyllium*, welches aus dem Metall innerhalb eines Stromes von Chlorwasserstoff bereitet wird. Zur Entwicklung des letzteren diente nach Davy's Vorgang ein Stück sublimirten Salmiaks, auf welches concentrirte Schwefelsäure in einen besonderen Gasentwickelungsapparat gebracht wurde, der einen constanten Gasstrom zu entbinden erlaubte. Das Beryllium kann in einem Platinröhrchen, in welchem es erhitzt wurde (ohne Erhitzen gelingt die Bildung des Chlorids nicht), der Einwirkung der Säuredämpfe ausgesetzt und kann innerhalb desselben später auch die Sublimation des fertigen Chlorids vorgenommen werden, zu welchem letzteren Zwecke das besagte Röhrchen eine Scheidewand, aus einem Platinnetz gebildet, trägt. In dieser bleiben beim Sublimiren die Verunreinigungen (wesentlich Beryllerde) zurück. Bei Anwendung des oben erwähnten Apparats fand sich die *Dampfdichte* des Chlorberylliums zwischen  $1080$  und  $1502^\circ$  (im Mittel aus vier Versuchen) zu  $2,770$  (Luft =  $1$ ), während nach früheren Versuchen bei niedrigerer Temperatur ( $460^\circ$ ), welche eine langsame Vergasung zur Folge hatte, die Gasdichte =  $6,7$  gefunden wurde; eine vollkommene Vergasung findet aber erst von  $680^\circ$  an statt und zeigen die zwischen  $1080$  und  $1502^\circ$  vorgenommenen Bestimmungen fast gleiche Zahlen.

J. Mensching und V. Meyer<sup>1)</sup> haben interessanter Weise nachgewiesen, daß genau wie für Cadmium und Quecksilber auch für *Zink* die Thatsache besteht, daß (nach der *Dampfdichte*) sein Molekül gleich dem Atom ist. Da natürlich bei der Bestimmung

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3295.



der Dampfdichte es unumgänglich nöthig war, jede Spur von Sauerstoff auszuschließen, so wurde die Füllung des hierzu dienenden, von V. und C. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen Apparats mit reinem Stickstoff in der Kälte vorgenommen, der Apparat noch kalt nach dem luftdichten Verschluss in den kalten Ofen gesetzt und nun erst angewärmt. Sie fanden auf die Weise eine Dichte von 2,36 bis 2,41, welches mit der geforderten Zahl  $Z_n = 2,25$  genügend übereinstimmt.

W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> haben die *Dampfdichte* von *Chloraläthylat* des Ausführlichen untersucht und zwar bei den Temperaturen 50 bis 131° (im Dampf von Alkohol resp. von Chlorbenzol unter verschiedenen Drucken). Sie fanden, daß selbst bei der Temperatur von 131,8° die Dichte niemals einer völligen Dissociation entsprach, sondern statt der Zahl 48,28 ( $= \frac{1}{2}$  der berechneten Dichte  $= 96,56$ ) höchstens 49,64 bis 49,09 (letzte Zahl im Alkoholdampf unter Atmosphärendruck) für  $d$  erhalten wurde. Im Allgemeinen schwankte  $d$  um die GröÙe 52 bis 54, woraus erhellt, daß in keinem Falle weniger als 75 Proc. der Moleküle zersetzt wurden.

In einem Aufsatze, betitelt: das *Volumgesetz* in der Chemie, discutirt T. St. Hunt<sup>3)</sup> des Eingehenden die heute übliche Ableitung des *Molekulargewichts* von der Dampfdichte und meint, daß wir der Vorstellung von Atom und Molekül, abgeleitet von physikalisch-philosophischen Betrachtungen, entrathen könnten. Wenn wirklich das specifische Gewicht im Dampfzustande uns das einfache Molekulargewicht anzeigt, so muß dasjenige im flüssigen resp. festen Zustande ( $H = 1$ ) uns auch das wahre Molekulargewicht der vereinigten Moleküle anzeigen, resp. anzeigen, wie viel Dampfmoлекуle sich zu einem Flüssigkeitsmolekül verdichtet haben; demzufolge  $H_2O$  (flüssig) nicht 18 (bei 100°)<sup>4)</sup>, sondern  $1628 \cdot 18 = 29304$ . Für nicht flüchtige Substanzen muß dann das einfachste aus der Analyse abzuleitende Molekulargewicht gelten; z. B. für Kieselsäure  $SiO_2/4 = 15$ , für Thonerde  $Al_2O_3/6 = 17$  u. s. w.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 48. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 685. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 206. — <sup>4)</sup> 1628 Vol. Dampf condensiren sich zu 1 Vol. Wasser.



Ueberhaupt ist Er der Ansicht, daß *Schmelzen* und *Flüchtigkeit* nicht physikalische, sondern chemische Eigenschaften der Körper seien, beruhend auf der Dissociation des Krystall- resp. Flüssigkeitsmoleküls.

S. v. Wroblewsky <sup>1)</sup> hat eine größere Abhandlung geschrieben: über den Zusammenhang zwischen dem *gasförmigen* und *flüssigen* Zustande der Materie durch die *Isopyknen*, welche ausführlich zu besprechen nicht Gegenstand der Berichterstattung für den JB. sein kann. Mit Isopykne bezeichnet Er diejenigen Curven zwischen der Temperatur und dem Druck, die sich das Gleichgewicht halten sollen, damit bei Aenderung des Druckes auch eine solche der Temperatur derart eintrete, daß der Körper die gleiche *Dichte* behalte. Man kann also die Isopykne auch die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen. Zunächst wurde nur die *Kohlensäure* den entsprechenden Versuchen unterzogen und zwar mit Hülfe einer von Sarrau <sup>2)</sup> gegebenen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K_1 - T}{(v - \beta)^2},$$

in welcher  $p$  den Druck in Atmosphären,  $T$  die absolute Temperatur und  $v$  das Volumen bedeutet, für welches letztere als Einheit das Volum der Kohlensäure bei 0° und 1 atm. Druck gilt. Die übrigen Größen sind Constanten und zwar ist nach

Sarrau  $R = \frac{1}{273}$ ,  $K = 0,016551$ ,  $2 = 1,00258$ ,  $\alpha = 0,001150$

und  $\beta = 0,000703$ . Zur Berechnung einer Isopykne für eine bestimmte, auf Wasser von 4° bezogene Dichte  $d$  kann diese Gleichung folgendermaßen benutzt werden. Ist  $m$  die Masse der zum Versuche genommenen Kohlensäure und  $s$  ihr auf Wasser von 4° bezogenes specifisches Gewicht, so ist  $m = v \cdot s$ . Da nun nach obiger Definition  $v$  für Kohlensäure = 1 ist, so ist  $m =$

0,001977 und infolge dessen  $v = \frac{0,001977}{d}$ . Die derart sich er-

gebenden Ausdrücke für  $v$  braucht man nur in die obige Gleichung einzusetzen und für die verschiedenen Werthe von  $T$  entsprechende

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 383 bis 404. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 101, 941 (1885, in den JB. nicht übergegangen).

von  $p$  zu berechnen, um die Isopykne für die Dichte  $d$  oder kurz die Isopykne  $d$  zu gewinnen. Als ein Hauptresultat ist aus den Untersuchungen hervorzuheben, daß hiernach der Begriff der *kritischen Temperatur* als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases, selbst bei den stärksten Drucken, unmöglich ist, unbegründet erscheint. Auch ist die kritische nicht diejenige Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit und deren gesättigter Dampf die gleiche Dichte zeigen <sup>1)</sup>; der Unterschied der Dichten zwischen Flüssigkeit und Dampf ist allerdings bei dieser Temperatur sehr gering, aber nicht gleich Null. Wroblewski neigt sich vielmehr der Annahme zu, daß es eine präzise Definition des kritischen Punktes nicht gäbe, weil zumal der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und umgekehrt ein durchaus continuirlicher sei. Durch das Experiment bestimmt, muß er diejenige sein, bei welcher die Flüssigkeit optisch von ihrem Gase nicht mehr zu unterscheiden ist. Die kritische Temperatur entspricht infolge dessen dem *kritischen Druck*, bei welchem gleichfalls Flüssigkeit und Gas nicht von einander unterschieden werden können.

A. Perot <sup>2)</sup> hat, um das *specifische Volum* eines gesättigten Dampfes zu messen, einen *Apparat* construirt, bestehend aus einem Heizbade aus Bronze von 12 cm innerem Durchmesser, in welchem sich eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vollgefüllte Blase neben einem für Dampfdichtebestimmungen gebräuchlichen Ballon befindet, dessen Hals zu einer Spitze ausgezogen ist. Auf dieser liegt ein Platindraht zweimal aufgewickelt, mit Hülfe dessen man nach Belieben einen Strom hindurch führen kann mittelst Drähten, von denen der eine (isolirt durch ein Glasrohr) das Heizbad durchbricht. Nunmehr macht man im Apparat ein Vacuum, schmilzt das dazu dienende, soeben erwähnte Rohr zu und erhitzt das Ganze im Oelbade auf die gewünschte Temperatur, wonach die Blase zerbricht und der Dampfdichteballon sich mit dem Dampfe der Substanz füllt. Um endlich den Ballon luftdicht zu verschließen resp. auf die Wage bringen

---

<sup>1)</sup> Vgl. Jamin, JB. f. 1883, 78. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1369.

zu können, erhitzt man den seine Spitze umgebenden Platindraht mittelst des Stromes zum Glühen, wodurch die letztere zuschmilzt. Mit Hülfe einer derartigen genauen Bestimmung eines Dampfvolums läßt sich auch nach folgender von Carnot gegebenen Gleichung das *mechanische Wärmeäquivalent* ( $E$ ) bestimmen:

$$\lambda = \frac{1}{E} T(u' - u) \frac{dp}{dT}$$

In dieser bedeutet  $\lambda$  die latente Verdampfungswärme,  $T$  die absolute Temperatur,  $u'$  das spezifische Volum des Dampfes,  $u$  dasjenige der entsprechenden Flüssigkeit und  $p$  den in Kilogrammen per Quadratmeter ausgedrückten Druck.

R. Schulze<sup>1)</sup> brachte eine Abänderung an dem von E. Wiedemann<sup>2)</sup> construirten *Pyknometer* an, bestehend in einer oben angeschmolzenen offenen Röhre, durch welche die während des Einfüllens von Wasser entstehenden Luftblasen mit Leichtigkeit entweichen können. Um diese Röhre (welche später zur Luftpumpe führt) sowohl wie um das Einfüllrohr werden Gummibänder gezogen, welche sie während der Operation luftdicht mit dem Pyknometer verbinden. Später beim Wägen werden die Röhren mit aufgeschliffenen Kappen versehen.

A. Handl<sup>3)</sup> beschrieb ein verbessertes *pneumatisches Densimeter*.

Aus einer größeren Untersuchung von R. Hennig<sup>4)</sup> über die *Volumänderungen* von *Messing*, *Zink*, *Kupfer* und *Eisen*, deren einzelne Daten hier nicht wiedergegeben werden können, seien folgende Resultate hervorgehoben: Gegossene Messingkörper zeigen eine beträchtliche Abnahme der *Dichte* nach innen. Der Betrag der Aenderung erreicht in den meisten Fällen etwa 4 Proc., in einem Falle sogar mehr als 6 Proc. der mittleren Dichte. Im starken Messingdraht oder Messingblech bleiben dagegen die Dichteschwankungen unter dem Betrage von 1 Proc. Zinkguß erwies sich im hohen Grade homogen und kaum minder auch Kupfer, dessen Gußstücke sowie das Metall in Form von Draht und Blech 1,5 bis höchstens 3 Prom. Schwankungen zeigte. *Guß-*

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 144. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 34 f. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 317. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [3] 27, 821 bis 376.

eisen ergab Dichteschwankungen bis nahe an 1 Proc. und zwar eine Abnahme der Dichte in der Richtung von unten nach oben. Ein *Stahl* dagegen, welcher eine starke mechanische Bearbeitung erfahren hatte, war sehr homogen.

L. Cailletet und Mathias <sup>1)</sup> haben die *Dichten* einiger verflüssigter Gase sowie ihrer gesättigten *Dämpfe* bestimmt. Sie bedienten Sich zur Bestimmung der Dampfdichte einer genügend dicken, genau calibrirten Glasröhre, welche unten an ein cylindrisches, etwa 60 ccm fassendes Reservoir von Glas angeschmolzen war. Die graduirte Röhre, welche, wie das Reservoir, mehrere Hundert Atmosphären Druck aushalten kann, ist mit einer gläsernen Hülle umgeben, welche eine Flüssigkeit von constanter Temperatur enthält, und wird das Reservoir aufgeschraubt auf die Röhre des Cailletet'schen Druckapparats<sup>2)</sup>. Ist sodann nach der Compression die Temperatur constant geworden, während sich eine bestimmte Menge verflüssigtes Gas in der Röhre ansammelte, so vermindert man den Druck sehr langsam, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwunden ist, und notirt alsdann Temperatur und Druck, letzteren durch eine Vorrichtung am Apparat. Da nunmehr das Volum des Gases (resp. gesättigten Dampfes) durch die graduirte Röhre bekannt ist und auch das Gewicht desselben festgestellt werden kann, so läßt sich daraus die Dichte in bekannter Weise berechnen. Auf die Art wurde für *Stickoxydul* (Protoxyde d'azote) gefunden:  $d$  bei  $-28^{\circ} = 0,0378$ , bei  $-1,5^{\circ} = 0,0785$ , bei  $+33,9^{\circ} = 0,265$ ; für *Aethylen* bei  $-30^{\circ} = 0,0329$ , bei  $-2,0^{\circ} = 0,0831$ , bei  $+8,9^{\circ} = 0,105$ ; für *Kohlensäure* bei  $-23^{\circ} = 0,057$ , bei  $+0,5^{\circ} = 0,0983$ , bei  $+15,7^{\circ} = 0,171$  und endlich bei  $+30,2^{\circ} = 0,350$ . Zur Messung der Dichten der aus den Gasen bereiteten Flüssigkeiten verwendeten Sie einen, dem obigen ähnlichen Apparat, welcher ein größeres Gasreservoir (600 ccm fassend) trug, welches letztere auf eine größere eiserne, Quecksilber enthaltende Röhre aufgeschraubt werden konnte. Mittelt eines seitlichen Ansatzrohres endlich wurde an das Gasreservoir ein U-förmiges Glasrohr angebracht, dessen Zweige  $\frac{1}{2}$  m Höhe und 1,5 mm Durchmesser

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1202. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 73.

besaßen, in Cubikcentimetern eingetheilt waren und eine kleine Menge Quecksilber enthielten. Comprimirt man sodann das im Reservoir enthaltene Gas mittelst des Druckapparats, während man zugleich einen der Schenkel des U-Rohrs abkühlt, so destillirt vermöge einer bekannten physikalischen Thatsache in dasselbe etwas Flüssigkeit hinein und drückt das Quecksilber hinab. Man hat jedoch dafür zu sorgen, daß auch in dem anderen Schenkel des Rohrs so viel condensirt wird, daß die Capillarerscheinungen außer Betracht kommen können; zur Berechnung von  $x$  (der Dichte) dient endlich die Gleichung:  $hx = h'\delta + (h - h')d$ , in welcher  $h$  die Differenz der Höhen der in den Schenkeln des U-Rohrs condensirten,  $h'$  und  $\delta$  die relative Höhe (gegenüber der früheren) resp. die Dichte des Quecksilbers, sowie  $d$  die Dichte des bei  $t^0$  gesättigten Dampfes bedeuten. Die obigen Gase gaben derart als Flüssigkeiten folgende Dichten: *Stickoxydul*: bei  $-20,6^0 = 1,002$ , bei  $-2,2^0 = 0,912$ , bei  $23,7^0 = 0,698$ ; *Aethylen*: bei  $-21^0 = 0,414$ , bei  $-3,7^0 = 0,353$ , bei  $+6,2^0 = 0,306$ ; *Kohlensäure*: bei  $-34^0 = 1,057$ , bei  $-1,6^0 = 0,910$ , bei  $+22,2^0 = 0,726$ . Construirt man graphische Curven für die Dichten einerseits der gesättigten Dämpfe, andererseits der Flüssigkeiten der drei Verbindungen, so findet man, daß die *Dichten* der Flüssigkeiten im *kritischen Punkte* mit denjenigen ihres gesättigten Dampfes zusammenfallen, wonach also die Jamin'sche<sup>1)</sup> Definition ihre Richtigkeit hätte. Kohlensäure würde danach bei der kritischen Temperatur ( $+32^0$ ) resp. im gesättigten Gaszustande die Dichte 0,46, Stickoxydul (kritische Temperatur  $= 37^0$ ) 0,41 und endlich Aethylen (kritische Temperatur  $= 12\frac{1}{2}^0$ ) 0,22 besitzen.

K. Olszewski<sup>2)</sup> hat nach der früher<sup>3)</sup> schon erwähnten Methode die *Dichte* des *Methans* sowie von Neuem diejenige des *flüssigen Sauerstoffs*<sup>4)</sup> und des *flüssigen Stickstoffs*<sup>5)</sup> bestimmt. Für jenes fand Er bei  $-164^0$  unter 736 mm  $d = 0,4148$  (Mittel aus drei Versuchen), für den Sauerstoff bei  $-181,4^0$   $d = 1,110$  bis 1,137 (unter 736 bis 747 mm) und endlich für Stickstoff  $d = 0,859$  bis 0,905 (unter 739,7 bis 748 mm).

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 73. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 686. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 75. — <sup>4)</sup> Dasselbst und JB. f. 1883, 75. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 75.

E. Lommel<sup>1)</sup> beschrieb eine *aërostatische Waage* zur Bestimmung der *specifischen Gewichte* der Gase.

L. Amat<sup>2)</sup> construirte eine *Pipette* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Flüssigkeiten*, welche im Wesentlichen aus einer geraden, in Millimetern eingetheilten, mit Kautschukugel und seitlichem Rohr (zum Ansaugen) versehenen Röhre besteht, an welche oben ein U-förmiges Rohr angeschmolzen ist. Letzteres dient als Manometer, welches, mit einer Flüssigkeit gefüllt, in seinen einzelnen Zweigen einen Niveauunterschied zeigen wird, nachdem in die Röhre eine auf das specifische Gewicht zu prüfende andere Flüssigkeit eingesaugt ist. Ist  $d$  die gesuchte Dichte,  $a$  die Höhe der aufgesaugten,  $d'$  die Dichte der im Manometer enthaltenen Flüssigkeit,  $b$  die Niveaudifferenz in den Schenkeln des letzteren, so ist:  $a/b = d'/d$  oder  $d = b/a \cdot d'$ . Ist die Manometerflüssigkeit Wasser, so ist  $d'$  (dem Gebrauche gemäß)  $= 1$ ; woraus folgt  $d = b/a$ . Indefs ist letzterer Ausdruck für die Praxis nicht ganz zutreffend, wegen des Meniscus der Flüssigkeit in der Versuchsröhre. Nennt man diesen (experimentell nach Millimetern festzustellenden) Meniscus  $c$ , so wird die Gleichung für  $d$ :  $d = \frac{b}{a - c}$ . — Die Zweckmäßigkeit der Pipette wurde an Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Schwefelsäure geprüft, wonach sich herausstellte, daß die Bestimmungen damit bis auf die zweite Decimalstelle richtig waren, der *Apparat* daher für die gewöhnlichen Bestimmungen sich als ausreichend erwies.

G. Th. Gerlach<sup>3)</sup> bestimmte die *specifischen Gewichte* einiger *Salzlösungen* und zwar durch Vergleichen des Gewichts der Substanz in der Luft mit dem Gewichte eines gleich großen Volums *Petroleum*, welches letztere das specifische Gewicht 0,8015 bei 19,5° (bezogen auf Wasser von 4°) besaß. Folgendes waren die Resultate; die specifischen Gewichte der Lösungen sind bei 17,5° genommen, sowie auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen:

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 144. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 482. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 1886, 786.

Specifisches Gewicht der Lösungen von	Procente in Lösung								
	5	10	15	20	25	30	40	50	60
Essigs. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,470	—	1,0490	—	1,1005	—	1,1545	1,2105	1,2685	1,3285
Essigs. Natrium (+ 3 H <sub>2</sub> O) Sp. G. = 1,170	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795	—	—	—	—
Weins. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,942	—	1,0650	—	1,1350	—	1,2110	1,2930	1,3815	—
Weinsaures Na- trium-Kalium (+ 4 H <sub>2</sub> O) Sp. G. des wasser- freien = 1,944	—	1,0510	—	1,1050	—	1,1620	1,2230	1,2890	—
Salpetersaures Ammonium Sp. G. = 1,74	—	1,0425	—	1,0860	—	1,1310	1,1790	1,2300	1,2835
Salpetersaures Calcium (+ 2 H <sub>2</sub> O) Sp. G. = 2,00	—	1,059	—	1,124	—	1,195	1,272	1,355	1,445

} Specifische Gewichte.

Von *Kalialaun* und *Oxalsäure* wurden ferner noch folgende specifische Gewichte gefunden:

Specifische Gewichte der Lösungen von	Procente in Lösung						
	2	4	6	8	10	12	13
Kalialaun (krystallisirt) Sp. G. = 1,72 . . .	—	1,0205	—	1,0415	—	1,0635	1,0690
Oxalsäure (krystallisirt) Sp. G. = 1,630 . . .	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035	1,042	1,0455

} Spec. Gew.

Endlich wurden noch folgende Werthe der specifischen Gewichte (bezogen auf Wasser von 4°) für folgende Körper

festgestellt: *Kohlensaures Kalium*  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O = 2,043$  und  $K_2CO_3 \cdot 4H_2O = 1,997$ . *Krystallisirtes essigsaures Kalium*  $(+ H_2O) = 1,415$ ; *schwefelsaures Mangan*  $(+ 4H_2O) = 2,107$ ; *unterschwefligsaures Natrium* (wasserfrei)  $= 1,667$ ; *Natriumhydrat*  $(Na_2O)_2 \cdot 3H_2O = 1,829$ ; *Kaliumhydrat*  $K_2O \cdot 3H_2O = 1,987$ .

L. Zehnder<sup>1)</sup> schlug zur Bestimmung des *specificsches Gewichts eines leicht löslichen Körpers* vor, diesen nach der Wägung in ein Pyknometer zu bringen, letzteres in umgekehrter Stellung unter Wasser zu öffnen, so daß der Körper herausfällt und das von demselben verdrängte Volum Luft durch Wasser ersetzt wird, sowie endlich wieder zu wägen. Man hat auf die Art das Volum nebst dem Gewicht des Körpers, das Gewicht des gleichen Volums Wasser und somit das specificsches Gewicht desselben ermittelt. Das zu dem Zwecke construirte gläserne *Pyknometer* ist cylinderförmig, mit flachem, sorgfältig aufgeschliffenem Deckel, der in der Mitte trichterförmig gebildet ist und in eine Capillare von etwa  $\frac{1}{2}$  mm lichter Weite ausgezogen wird. Um die nach dem Einfüllen und Wägen des zu bestimmenden Körpers im Apparat (dessen Volum natürlich genau zu bestimmen ist) verbleibende Luft genau zu messen, dient ein mit Wasser gefüllter Trichter, dessen Rohransatz zweimal, d. h.  $\sim$  förmig gebogen, sowie mit einer Spitze von 1 mm lichter Weite versehen ist. In diesen wird das betreffende Luftvolum unter Wasser umgefüllt, während sich zugleich die Substanz auflöst und die ihr anhängende Luft gleichfalls in den  $\sim$  förmigen Theil des Trichters strömt. Aus letzterem, welcher so geräumig sein muß, daß die Luft in dem oberen Theil des Kniestücks Platz findet, muß diese von Neuem in das unter Wasser umgestülpte Pyknometer, und zwar mit Hülfe der Spitze, welche an diejenige des Apparats angesetzt wird, eintreten. Indem man dann denselben derart unter Wasser befestigt, daß außen und innen die Höhe des letzteren gleich ist, läßt man ihn in dieser Lage bis zum Ausgleich des Druckes und der Temperatur innerhalb und außerhalb, notirt sich die Daten hierfür und wägt nunmehr sogleich das Fläschchen (Pyknometer) mit dem Inhalt,

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 249 bis 262.



wonach man die zur Berechnung nöthigen Zahlen besitzt. Das durch Differenz des Volumens des Pyknometers minus dem für den Körper eingedrungenen Wasser gefundene Volum  $v$  ist in bekannter Weise zu reduciren, wonach man hat  $v_0 = v/(1 + \alpha t) \cdot h/760$ ; in welcher Formel  $v_0$  das gesuchte Volum beim Eintauchen des Pyknometers,  $v$  das gefundene Volum beim Herausnehmen desselben,  $t = t_2 - t_1$  [Temperaturdifferenz der Luft des Pyknometers beim Eintauchen ( $t_1$ ) und beim Herausnehmen ( $t_2$ )], sowie  $h = 760 + h_2 - h_1$  ist, also gleich der Barometerdifferenz beim Eintauchen ( $h_1$ ) und beim Herausnehmen ( $h_2$ ) in Millimetern, und endlich  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten der Luft bedeutet. Um die Differenz  $v - v_0$  hat sich die mit dem Pyknometer eingetauchte Luft bis zum Herausnehmen ausgedehnt; das durch Wägung gefundene Wassergewicht oder Körpervolum ist daher um diese Differenz zu vermehren, um das corrigirte Körpervolum zu erhalten. Das *specifische Gewicht* ist also gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch dieses corrigirte Körpervolum. Im Uebrigen muß noch eine Correction für die Capillarität des Pyknometers angebracht werden, welche man (in Millimetern) leicht durch Eintauchen einer gleich weiten Glasröhre in Wasser finden kann. — Die im Original sorgfältig aufgeführten, zum Gelingen der Operation nothwendigen Handgriffe können hier füglich übergangen werden; es ist nur zu bemerken, daß, wenn es sich um weniger genaue Ermittlungen handelt, man die Temperatur- und Druckcorrectionen fallen lassen kann, wenn man bei möglichst constantem Barometerdruck und in einem Zimmer von sehr constanter Temperatur arbeitet, in welcher man das Pyknometer, sowie das letzte Wasser genügend lange hat stehen lassen. Das specifische Gewicht ist dann einfach gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch das Gewicht des eingedrungenen Wassers.

S. v. Wroblewski<sup>1)</sup> bestimmte die *Dichte* der flüssigen atmosphärischen *Luft*<sup>2)</sup> und zwar durch Messung des Gases, welches, nachdem es verflüssigt war, ein Gefäß von bekanntem

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1010. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69.

Volum füllte. Man erhält auf die Weise eine Zahl, welche man mit Hülfe der Daten für den verflüssigten Sauerstoff<sup>1)</sup> als auch den flüssigen Stickstoff<sup>1)</sup> berechnen kann. Für den Sauerstoff gab Er noch folgende, früher<sup>2)</sup> nicht erwähnte Formel:  $d = 1,212 + 0,00428 T - 0,0000529 T^2$ , in welcher  $d$  die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° und  $T$  die absolute Temperatur bedeutet, welche Formel zwischen  $-118^\circ$  (wo die Dichte des Sauerstoffs gleich 0,6 ist) und  $-200^\circ$  gilt, bei welcher letzteren Temperatur die Dichte unter 20 mm Druck  $d = 1,24$  beträgt. Für den Stickstoff erhielt Er folgende Resultate:

Temperatur	Druck in atm.	Tension des gesättigten Dampfes in atm.	Dichte, bez. auf Wasser von 4°	Ausdehnungs- coefficient
$-146,6^\circ$	38,45	32,2	0,4552	—
$-153,7^\circ$	30,65	20,7	0,5842	0,0311
$-193,0^\circ$	1,00	1,0	0,83	0,007536
$-202,0^\circ$	0,105	0,105	0,866	0,004619

Es ist daher bei der kritischen Temperatur ( $-146^\circ$ ) des Stickstoffs<sup>3)</sup> dessen Dichte  $= 0,45$ , sowie in der Nähe seines Erstarrungspunktes ( $-203^\circ$ ) annähernd  $= 0,9$ . Das Atomvolum desselben ist daher ungefähr  $= 15,5$ . Aus obigen Daten für Sauerstoff und Stickstoff berechnete Er nunmehr die Dichte der flüssigen Luft bei  $-146,6^\circ$  (der kritischen Temperatur) und 45 atm. (dem kritischen Druck) gleich 0,6. Da die Luft im Uebrigen, wie schon früher<sup>4)</sup> erwiesen, sich auch bei der Compression als ein Gemenge verhält, so kann man ihre Dichte im flüssigen Zustande weder unter Atmosphärendruck, noch im Vacuum experimentell bestimmen. Unter obigem Druck wie bei obiger Temperatur ergab der Versuch  $d = 0,59$ . — Hierzu machte E. H. Amagat<sup>5)</sup> eine Bemerkung, welche wesent-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 75; f. 1884, 324. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1884, 198 f. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 69. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 1100.

lich das *Atomvolum* des *Sauerstoffs* respective dessen Dichte betraf<sup>1)</sup>).

R. Gartenmeister<sup>2)</sup> hat eine größere Reihe normaler *Fettsäureester* auf ihre *Siedepunkte*, sowie ihre *spezifischen Volumina*<sup>3)</sup> untersucht und ist zu folgenden, tabellarisch zusammengestellten Resultaten gekommen:

Fettsäureester	Siedepunkt B <sub>0</sub> 760 mm		Spec. Gew. bei 0°		Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	Spec. Volumen	
	Garten- meister	Mittel früh. Beobachter	Garten- meister	Mittel früh. Beobachter			Garten- meister	Mittel früh. Beobachter
Ameisensäure-Methyläther	—	32,5°	—	1,0009	0,9554	1,0488	—	62,7
„ -Aethyläther	55,0°	54,1°	0,9445	0,9422	0,8725	1,0825	84,6	84,8
„ -Propyläther	81,0°	81,4°	0,9250	0,9204	0,8270	1,1180	106,2	106,7
„ -Butyläther	106,9°	—	0,9108	—	0,7972	1,1425	127,6	—
„ -Amyläther	130,4°	—	0,9018	—	0,7692	1,1723	150,5	—
„ -Hexyläther	153,6°	—	0,8977	—	0,7484	1,1995	173,3	—
„ -Heptyläther	176,7°	—	0,8937	—	0,7308	1,2229	196,7	—
„ -Octyläther	198,1°	—	0,8929	—	0,7156	1,2477	220,3	—
Essigsäure-Methyläther	57,3°	57,1°	0,9643	0,9600	0,8873	1,0868	83,2	83,6
„ -Aethyläther	77,5°	77,2°	0,9253	0,9245	0,8272	1,1182	106,1	106,1
„ -Propyläther	101,8°	102,1°	0,9093	0,9102	0,7934	1,1463	128,4	128,2
„ -Butyläther	124,5°	125,1°	0,9016	0,9000	0,7683	1,1734	150,6	151,2
„ -Amyläther	147,6°	148,9°	0,8948	0,8963	0,7461	1,1992	173,8	173,8
„ -Hexyläther	169,2°	169,5°	0,8902	—	0,7267	1,2250	197,7	—
„ -Heptyläther	191,3°	191,6°	0,8891	0,8875	0,7134	1,2462	221,0	221,4
„ -Octyläther	210,0°	—	0,8847	0,8848	0,6981	1,2672	245,8	245,8
Propionsäure-Methyläther	79,5°	79,1°	0,9403	0,9396	0,8393	1,1203	104,6	104,6
„ -Aethyläther	—	98,8°	—	0,9114	0,7970	1,1434	—	127,7
„ -Propyläther	122,6°	122,1°	0,9023	0,9005	0,7719	1,1690	149,9	150,1
„ -Butyläther	145,4°	146,0°	0,8953	0,8961	0,7489	1,1955	173,2	173,2
„ -Heptyläther	208,0°	—	0,8846	—	0,6946	1,2736	247,1	—
„ -Octyläther	226,4°	—	0,8833	—	0,6860	1,2876	270,5	—
Buttersäure-Methyläther	102,3°	102,3°	0,9194	0,9202	0,8026	1,1455	126,7	126,6
„ -Aethyläther	120,9°	120,3°	0,9004	0,9004	0,7689	1,1710	150,5	150,3

<sup>1)</sup> Siehe JB. f. 1885, 46. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 249 bis 315. — <sup>3)</sup> Vgl. namentlich die JB. f. 1883, 63 bis 72 erwähnten Arbeiten.

Fettsäureester	Siedepunkt $B_n$ 760 mm		Spec. Gew. bei 0°		Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	Spec. Volumen	
	Garten- meister	Mittel früh. Beobachter	Garten- meister	Mittel früh. Beobachter			Garten- meister	Mittel früh. Beobachter
Buttersäure-Propyläther .	-	143,2°	—	0,8925	0,7455	1,1981	—	174,0
„ -Butyläther .	165,7°	164,6°	0,8978	0,8876	0,7264	1,2222	197,8	197,8
„ -Amyläther .	184,8°	—	0,8882	—	0,7092	1,2454	222,3	—
„ -Hexyläther .	205,1°	—	0,8825	—	0,6963	1,2674	246,4	—
„ -Heptyläther .	225,2°	—	0,8827	—	0,6869	1,2850	270,2	—
„ -Octyläther .	242,2°	244,5°	0,8794	0,8752	0,6751	1,3028	295,6	297,8
Valeriansäure-Methyläther	127,3°	—	0,9097	—	0,7767	1,1718	149,1	—
„ -Aethyläther	144,7°	145,5°	0,8939	0,8940	0,7443	1,2010	174,8	174,5
„ -Propyläther	167,5°	—	0,8888	—	0,7264	1,2286	197,8	—
„ -Butyläther .	185,8°	—	0,8847	—	0,7095	1,2465	222,1	—
„ -Amyläther .	203,7°	—	0,8812	—	0,6982	1,2621	245,8	—
„ -Hexyläther .	223,8°	—	0,8797	—	0,6823	1,2893	272,0	—
„ -Heptyläther	243,6°	—	0,8786	—	0,6708	1,3097	297,4	—
„ -Octyläther .	260,2°	—	0,8784	—	0,6618	1,3272	322,6	—
Capronsäure-Methyläther .	149,6°	150,0°	0,9039	0,9136	0,7536	0,1994	172,2	170,3
„ -Aethyläther .	166,6°	167,2°	0,8888	0,8904	0,7269	1,2227	197,7	197,5
„ -Propyläther .	185,5°	—	0,8844	—	0,7097	1,2462	222,2	—
„ -Butyläther .	204,3°	—	0,8824	—	0,6978	1,2616	246,0	—
„ -Heptyläther .	259,4°	—	0,8769	—	0,6594	1,3298	323,0	—
„ -Octyläther .	275,2°	—	0,8748	—	0,6509	1,3440	349,6	—
Heptylsäure-Methyläther .	172,1°	—	0,8981	—	0,7325	1,2261	196,2	—
„ -Aethyläther	187,1°	188,4°	0,8861	0,8869	0,7105	1,2471	221,9	222,1
„ -Propyläther .	206,4°	—	0,8824	—	0,6965	1,2670	246,5	—
„ -Butyläther .	225,1°	—	0,8807	—	0,6849	1,2878	271,3	—
„ -Heptyläther .	274,6°	277,0°	0,8761	0,8757	0,6496	1,3488	350,2	—
„ -Octyläther .	290,4°	—	0,8757	—	0,6419	1,3651	376,2	—
Octylsäure-Methyläther .	192,9°	—	0,8912	—	0,7167	1,2483	220,1	—
„ -Aethyläther .	205,8°	207,5°	0,8842	0,8864	0,6980	1,2668	245,9	245,9
„ -Propyläther .	224,7°	—	0,8805	—	0,6867	1,2823	270,8	—
„ -Butyläther .	240,5°	—	0,8797	—	0,6745	1,3042	295,9	—
„ -Heptyläther .	289,8°	—	0,8754	—	0,6465	1,3668	377,0	—
„ -Octyläther .	305,9°	—	0,8755	0,8744	0,6318	1,3858	401,3	401,8
Nonylsäure-Methyläther .	213,5°	213,6°	0,8918	0,8907	0,7021	1,2696	245,7	246,0

Aus obenstehender Tabelle, leichter noch aus den im Original ausgearbeiteten Tabellen der Differenzen der *Siedepunkte* ist zu ersehen, daß 1) die Differenz zwischen Methyl- und Octyläther der gleichen Säure um so kleiner, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist und mithin die Differenz zwischen den Siedepunkten des Ameisen- und Octylsäureesters des gleichen Alkohols um so kleiner, je grösser der Kohlenstoffgehalt des letzteren ist. 2) Die Siedepunkte *metamerer Ester* sind von einander verschieden und zwar derart, daß der Siedepunkt des Ameisensäureesters höher liegt als derjenige des metameren Methylesters (Ausnahme: Ameisensäure-Aethyläther, welcher niedriger siedet als Essigsäure-Methyläther). Die Differenz zwischen den Siedepunkten der metameren Ameisensäure- und -Methylester nimmt allgemein mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ameisensäure	Differenz	Methyläther	
Aethyläther	55,0	— 2,3	57,3	Essigsäure-
Propyläther	81,0	+ 2,5	79,5	Propionsäure-
Butyläther	106,9	4,6	102,3	Buttersäure-
Amyläther	130,4	3,1	127,3	Valeriansäure-
Hexyläther	153,6	4,0	149,6	Capronsäure-
Heptyläther	176,7	5,5	171,2	Heptylsäure-
Octyläther	198,1	5,2	192,9	Octylsäure-

Ferner liegen die Siedepunkte der Essigsäureester sämtlich höher als diejenigen der metameren Aethylester. Für die metameren Ester ergab sich zudem, daß (mit Ausnahmen) die in einer nach dem Kohlenstoffgehalte des Säureradicals geordneten Reihe zwischen den Ameisensäure- und den Methylestern stehenden einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, als die Endglieder der Reihe [z. B. Essigsäure-Aethyläther (Siedepunkt 77°) siedet niedriger als Ameisensäure-Propyläther (Siedepunkt 81°) oder Propionsäure-Methyläther (Siedepunkt 79°)]. Endlich ist auch die Differenz zwischen dem Siedepunkte eines (höheren) Ameisensäure- und demjenigen eines (isomeren) Essigsäureesters grösser, als die Differenz zwischen dem des gleich zusammengesetzten Methyl- und Aethylesters einer anderen Säure (Ausnahme zeigt die Differenz zwischen Valeriansäure-Methyläther und Buttersäure-Aethyläther gegenüber derjenigen von Ameisensäure-Amyläther und

Essigsäure - Butyläther). Für die *spezifischen Gewichte* bei 0° lassen sich aus obiger Tabelle ähnliche Regelmäßigkeiten als für die Siedepunkte erkennen. Bei metameren Estern entspricht im Allgemeinen dem höheren Siedepunkte eine grössere Dichte, der grösseren Siedepunktsdifferenz eine grössere Dichtedifferenz (Ausnahme bilden die Ameisensäureester, welche ausser dem Ameisensäure - Aethyläther trotz des höheren Siedepunktes eine geringere Dichte als die metameren Methylester besitzen). Aehnlich verhalten sich die spezifischen Gewichte beim Siedepunkte. — Was endlich die Beziehungen der *spezifischen Volumina* beim Siedepunkte betrifft (die natürlich den spezifischen Gewichten beim Siedepunkte analog sind), so ergibt sich speciell: 1) Dafs sowohl die Differenzen zwischen dem Methyl- und Octyläther der gleichen Säure, als auch zwischen Ameisen- und Octylsäureäther des gleichen Alkohols mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte wachsen, und zwar in regelmässiger Weise, um etwa 3,8 im Mittel (wie aus einer beigelegten Tabelle genauer zu ersehen ist). 2) Die spezifischen Volumina *metamerer Ester* weichen in der Regel nicht mehr als um die Grösse 1,5 von einander ab; dasjenige des Methylesters ist in allen Fällen kleiner als das des metameren Ameisensäureesters, und nehmen die Differenzen mit wachsendem Kohlenstoffgehalte ab, folgender Zusammenstellung gemäfs:

Ameisensäure Differenz Methyläther		
Aethyläther 84,6	1,4	83,2 Essigsäure-
Propyläther 106,2	1,6	104,6 Propionsäure-
Butyläther 127,6	0,9	126,7 Buttersäure-
Amyläther 150,5	1,4	149,1 Valeriansäure-
Hexyläther 173,3	1,1	172,2 Capronsäure-
Heptyläther 196,7	0,5	196,2 Heptylsäure-
Octyläther 220,3	0,2	220,1 Octylsäure-

Auch haben in den nach dem Kohlenstoffgehalte des Säureradicals geordneten Reihen metamerer Ester diejenigen, welche zwischen dem Ameisensäure- und Methyläther stehen, im Allgemeinen ein grösseres spezifisches Volumen als die Endglieder. — Der Abhandlung ist endlich eine Zusammenstellung der *Ausdehnung* obiger Ester beigegeben, woraus zu folgern ist: 1) Unter metameren Estern zeigen die Ameisensäureester die schwächste



Ausdehnung, sodann die Methylester; 2) die Ausdehnung metamerer, zwischen den Ameisensäure- und Methylestern stehender Ester ist nahezu gleich; jedoch ist 3) die Ausdehnung der Essigsäureester stets etwas geringer als diejenige der metameren Aethylester.

W. Lossen<sup>1)</sup> zog aus vorstehenden Untersuchungen Gartenmeister's, sowie aus noch nicht veröffentlichten Beobachtungen den Schluss, daß die Regel von Kopp<sup>2)</sup>, wonach das *Volum* von  $\text{CH}_2$  in organischen Verbindungen (mithin das *Atomvolum* des *Kohlenstoffs* selbst) eine constante Gröfse, irrig sei. Vielmehr entsprechen der constanten Differenz  $\text{CH}_2$  regelmäfsig *wachsende* Volumdifferenzen. Ebenso wenig gilt der Satz, daß 1 At. Kohlenstoff 2 At. Wasserstoffe ohne wesentliche Aenderung des Volums ersetzt, allgemein, wenn auch im Speciellen einige Körper dieser Forderung genügen. Letzteres ist der Fall für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , verglichen mit dem Benzol und seinen Homologen, nicht aber mit anderen Kategorien von Kohlenwasserstoffen; z. B. haben Octan (186,3) und Cymol (184) fast gleiches, dagegen Octan und Hexahydronaphtalin ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14} = 171,2$ ) ungleiches specifisches Volum. Was das Atomvolum des *Sauerstoffs* betrifft, so ist die Ableitung desselben aus dem Molekularvolum des Wassers ( $= 18,8$ ) unzulässig, wenn  $\text{H} = 5,5$  aus demjenigen für  $\text{CH}_2$  abgeleitet ist und man daher setzt  $\text{O} = 18,8 - 11 = 7,8$ . Leitet man indess von dem Molekularvolum der Alkohole und Phenole (gegenüber den Kohlenwasserstoffen) den Werth für Sauerstoff ab, so erhält man Resultate, wonach derselbe zwischen 3,6 und 6,0 schwankt; ja man erhält noch gröfsere Schwankungen (zwischen 1,3 und 11,6), wenn man die Differenzen zwischen Alkoholen und Glycolen, Säuren und Oxysäuren, sowie Aldehyden und Säuren nimmt. Nicht so grofse, aber doch sehr bemerkenswerthe Unterschiede zeigen sich bei der Bestimmung des Atomvolums von *Chlor*, nach den Angaben von Vollmar<sup>3)</sup> berechnet, welches eine Schwankung für Cl zwischen 20,6 und 23,2 ergibt und das ebenso wie oben für

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 316. — <sup>2)</sup> JB. f. 1855, 18 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 45 f. (Städel, Hahn und Vollmar).

CH, angegeben, bei steigender Substitution einen steigenden Werth ergibt.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Horstmann<sup>1)</sup> ist zu entnehmen, daß die nach Kopp<sup>2)</sup> übliche Vergleichung der *Molekularvolumina* bei ihren Siedepunkten allgemein nicht so einfache Resultate ergibt, wie die von Ersterem zu empfehlende Methode, wonach die Substanzen bei einer einheitlichen Vergleichstemperatur, z. B. bei 0°, auf ihr Volum untersucht werden. Zu dem Ende wurden von Ihm eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren und Estern mit ihrem (bekannten) Molekularvolum verglichen und derart in der That festgestellt, daß in einer größeren Anzahl von Fällen scheinbare, nach der Kopp'schen Regel sich ergebende Ausnahmen nicht mehr als solche zu gelten haben. Was namentlich das Atomvolum des *Sauerstoffs* betrifft, so zeigte sich, daß, bei 0° genommen, dasselbe *negativ* ist, mithin *Alkohol* und *Phenole* ein *kleineres* Molekularvolum als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe besitzen. Es scheint zudem, daß dem Atomvolum des Sauerstoffs keine verschiedene Gröfse bei verschiedener Constitution der Körper zukomme, und endlich, daß allgemein eine Vergleichsmethode unter verschiedenen Temperaturen zu unsicheren Resultaten führe.

Aus einer größeren Arbeit von G. A. Hagemann<sup>3)</sup>, betitelt: Studien über das *Molekularvolumen* einiger Körper, seien hier, da das darin Enthaltene zumeist eine Zusammenstellung bekannter Facta ist, aus welchen durch Rechnung Folgerungen gezogen wurden, nur folgende Schlufsergebnisse hervorgehoben: 1) Wässrige *Lösungen* sind wesentlich chemische Verbindungen, die sich physikalisch durch Molekular-*Contraction* und *Wärmetönung* äußern. 2) Die Molekular-*Contraction* bei der wässrigen Auflösung eines Körpers ist ein Mittel zur Beurtheilung einer Seite der *chemischen Energie* derselben. 3) Die Contractions-Energiezahlen sind für *Magnesia* 64, *Natron* 58, *Kali* 50, *Ammoniak* 37, *Kalk* 48, *Strontian* 42, *Baryt* 36, *Schwefelsäure* 24, *Salpetersäure* 34, *Kohlensäure* 6; diese Zahlen beziehen sich auf die Contrac-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1579 bis 1595. — <sup>2)</sup> JB. f. 1855, 18 ff. — <sup>3)</sup> Berlin, Friedländer und Sohn; 58 Seiten.



tion von 1 Gramm-Molekül Substanz mit 50 Gramm-Molekülen Wasser, da es sich zeigte, daß nach Zusatz von dieser Menge Wasser im Wesentlichen die Contractionsenergie erschöpft war. Uebrigens wurden die Größen auch aus der Contraction bei der Auflösung der Salze berechnet, und ergab es sich diesbezüglich, daß 4) die Molekular-Contraction der *Salzlösungen*, mit Ausnahme derjenigen der Haloidsalze, entweder (meistens) gleich der directen Differenz zwischen den Molekular-Contractionen der Componenten war, oder doch in einem einfachen Verhältnisse hierzu stand; natürlich für Lösungen von gleicher molekularer Zusammensetzung. Er schloß außerdem, 5) daß *neutrale Salze* solche seien, bei denen wenigstens das eine Glied der Verbindung seine ganze chemische Energie hat befriedigen können.

A. Bartoli<sup>1)</sup> wendete sich in einem Aufsatze über *Molekularvolumina* von *Flüssigkeiten* gegen die Kopp'schen<sup>2)</sup> Regeln, nach welchen in organischen Verbindungen zwar dem Kohlenstoff und Wasserstoff ein bestimmtes Atomvolum gegeben, zwischen dem intra- und extraradicalen (typischen) *Sauerstoff* sowie auch *Schwefel* jedoch unterschieden wird, nicht minder wie zwischen dem *Stickstoff* in einem Amin und einer Cyanverbindung. Er (Bartoli) ist der Meinung, daß diese Regeln nicht genügend festgestellt seien, namentlich weil die Molekularvolumina nicht allgemein für correspondirende, unter verschiedenen Drucken gemessene Siedetemperaturen gelten; sie können in Folge dessen nur als eine erste Annäherung an eine wirkliche Gesetzmäßigkeit in Betracht kommen. Für eine Reihe von organischen sowohl als anorganischen Substanzen stellte Er aus bekannten Untersuchungen fest, daß gleiche, bei 760mm gemessene Volumina unter verschiedenen Drucken sehr verschiedenartige Räume einnehmen, so daß zwischen 20 und 4260mm Druck ein Unterschied von 89 bis 118 Proc. (bei Chlorsilicium  $\text{SiCl}_4$ ) im Volum stattfinden kann. Allgemein zeigte es sich außerdem, daß in einer Reihe von *Homologen* die Ausdehnung oder Contraction der Einheit des *Volums* einer Flüssigkeit beim Uebergang von einer correspon-

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 394. — <sup>2)</sup> JB. f. 1855, 18 ff.

direnden Temperatur zu einer anderen um so beträchtlicher ist, je höher das *Molekulargewicht* und je complexer die Formel wird. Ferner ergab sich, daß zwischen zwei correspondirenden Temperaturen die *Säuren* sich mehr als die *Alkohole*, die *Kohlenwasserstoffe* und *Ester* mehr als die Säuren und (in den gleichen Grenzen) *Ammoniak* und *Wasser* durch Druckverminderung sich weniger als sämtliche übrigen von ihm untersuchten Körper (Hologenverbindungen der Fettreihe, Alkohole der Fett- und aromatischen Reihe, Chlor- und Schwefelkohlenstoff, Phosphor-trichlorid und schweflige Säure) ausdehnten. — In einer längeren Erwiderung auf die Angriffe von Bartoli setzte H. Kopp<sup>1)</sup> auseinander, daß Er niemals auf Seine Regel als auf ein Gesetz sich gestützt habe, daß eine Reihe von Thatsachen damit in Einklang stehen, daß nach Seinen Untersuchungen z. B. *Essigsäure* und *Ameisensäure-Methyläther* zwischen 60 und 1260 mm nicht sehr erhebliche Verschiedenheiten im Molekularvolum zeigen und daß auch die Differenzen bei einigen Homologen von *Fettsäure-Estern* diese Uebereinstimmung darthun.

R. Schiff<sup>2)</sup> bestimmte die *Molekularvolumina* der nachfolgenden *organischen Verbindungen*<sup>3)</sup>. In den unten tabellarisch zusammengestellten Daten bedeutet  $V_4$  das Volum bei 4°,  $P$  das corrigirte Gewicht,  $D_4$  das specifische Gewicht beim Siedepunkt gegen Wasser bei 4°,  $M/D$  das Molekularvolum und  $B_0$  den Barometerstand. Falls mehrere Versuche vorlagen, ist das Mittel aus den Daten gegeben; einige specifische Gewichte für den Siedepunkt sind aus den Werthen für niedrigere Temperaturen berechnet.

---

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [3] 16, 765 bis 781; siehe auch die Broschüre: *Memoire sur les volumes moléculaires des liquides* par Hermann Kopp, Heidelberg, Winter, 1886. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 560. — <sup>3)</sup> Siehe auch dessen Arbeiten im JB. f. 1883, 63 f.

S u b s t a n z	$V_d$	$P$	$D_d^t$	$M/D$	$B_0$ in Milli- metern
Citron-Terpen, Siedep. 168° . . .	7,7073	5,6105	0,7283	186,30	763,2
Ameisensäure, Siedep. 100,3° . . .	8,3010	9,2723	1,1170	41,08	763,5
Methylisoamyläther, Siedep. 91° .	8,2990	5,7025	0,6871	148,13	765,4
Acetessigäther, Siedep. 180° . . .	—	—	0,8458	153,34	754,5
Anisol, Siedep. 155° . . . . .	8,3065	7,1475	0,8605	125,21	757,4
Methyl-p-kresol, Siedep. 175,5° .	8,3201	6,8527	0,8236	147,79	762,3
Dimethylresorcin, Siedep. 215° . .	—	—	0,8752	157,13	759,4
Carvol, Siedep. 228° . . . . .	7,6935	6,0517	0,7866	190,26	753,2
Pinakolin, Siedep. 105,5° . . . .	8,3047	5,9940	0,7217	138,25	758,7
Isobutylchlorid, Siedep. 68° . . .	7,7055	6,2210	0,8073	114,26	761
Isoamylchlorid, Siedep. 99,5° . .	7,6987	6,0840	0,7903	134,40	758,4
Benzylchlorid, Siedep. 178° . . .	8,2947	7,8310	0,9453	133,45	753,5
Propylenchlorür, Siedep. 98° . .	7,7150	8,0780	1,0470	107,59	760,3
Benzalchlorid, Siedep. 203,5° . .	—	—	1,0407	154,25	756,2
Aethylbromid, Siedep. 88,4° . . .	8,2639	11,6790	1,4134	77,07	762,4
Isobutylbromid, Siedep. 91° . . .	7,7359	8,8623	1,1456	110,39	758,4
Isoamylbromid, Siedep. 118,5° . .	7,6020	8,2720	1,0881	138,63	756,3
Monobrombenzol, Siedep. 156° .	7,7123	10,0980	1,3090	119,88	759,7
Monobromtoluol, Siedep. 182,5° .	8,3057	9,9926	1,2031	141,95	761,8
Aethylenbromür, Siedep. 130,3° .	7,6797	14,7810	1,9246	97,65	759,5
Aethyljodid, Siedep. 72,2° . . . .	7,7055	13,9520	1,1810	86,12	758,3
Isobutyljodid, Siedep. 120° . . .	8,3249	11,9340	1,4335	128,28	760,7
Isoamyljodid, Siedep. 148° . . .	7,7205	10,1130	1,3098	151,08	755,3
Monojodbenzol, Siedep. 188° . .	—	—	1,5612	130,55	754,5
Propylamin, Siedep. 49,5° . . . .	7,7045	5,3029	0,6883	85,61	755,5
Allylamin, Siedep. 56° . . . . .	7,6789	5,5752	0,7261	78,38	756,2
Isobutylamin, Siedep. 67,7° . . .	7,7343	5,3100	0,6865	106,16	755,7
Amylamin, Siedep. 95° . . . . .	7,7070	5,2790	0,6848	126,84	754,2
Diäthylamin, Siedep. 56° . . . .	7,7128	5,1561	0,6085	109,04	757,8
Triäthylamin, Siedep. 89° . . . .	7,6916	5,0928	0,6621	153,77	758,3
Pyridin, Siedep. 116° . . . . .	7,6609	6,7603	0,8825	89,36	759,5
Piperidin, Siedep. 105° . . . . .	7,6972	6,0112	0,7801	108,77	755,7
Anilin, Siedep. 183° . . . . .	7,7046	6,7424	0,8751	106,07	758,2

S u b s t a n z	$V_1$	$P$	$D_1^t$	$M/D$	$B_0$ in Milli- metern
Chinolin, Siedep. 234° . . . . .	7,7179	7,1090	0,9211	139,75	758,6
Nitromethan, Siedep. 101° . . . .	7,7038	7,8858	1,0236	59,50	764,7
Nitroäthan, Siedep. 114,5° . . . .	7,7058	7,1841	0,9329	80,25	760,7
Jodamylnitrat, Siedep. 147° . . . .	8,2964	7,2162	0,8698	153,59	757,8
Acetonitril, Siedep. 81,2° . . . . .	7,6852	5,4990	0,7155	57,23	757,3
Propionitril, Siedep. 97° . . . . .	7,7511	5,4380	0,7015	78,28	757,1
Valeronitril, Siedep. 129° . . . . .	7,6926	5,3245	0,6921	119,70	764,3
Capronitril, Siedep. 154° . . . . .	7,6692	5,2618	0,6861	141,10	762,1
Schwefelkohlenstoff, Siedep. 46,5°	7,6783	9,3940	1,2234	62,06	766,5
Allylsenföhl, Siedep. 151,3° . . . .	7,7162	6,7442	0,8740	113,12	764,2
Phenylsenföhl, Siedep. 220° . . . .	7,6717	7,2100	0,9398	143,40	748,8

Die bereits im vorigen Jahresbericht besprochene Abhandlung von A. Bartoli und E. Stracciati <sup>1)</sup> über die *kritische Temperatur* und das *Molekularvolum* der *Kohlenwasserstoffe*  $C_n H_{2n+2}$  des pennsylvanischen *Petroleums* ist gekürzt auch in einem französischen Journal <sup>2)</sup> erschienen.

R. Eötvös <sup>3)</sup> machte auf den Zusammenhang der *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten* mit ihrem *Molekularvolum* aufmerksam, ausgehend von einer bestimmten Formulirung der übereinstimmenden Zustände. Bezeichnet  $v$  das Molekularvolum einer Flüssigkeit, d. h. den Mittelwerth desjenigen Raumes, den ein Molekül in derselben einnimmt und  $u$  das Molekularvolum des gesättigten Dampfes desselben Körpers, so kann das Verhältniß  $v/u$  für zwei chemisch verschiedene Körper bei entsprechenden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  den gleichen Werth haben. In diesem Falle sind aber diese Körper in ähnlicher Weise aus ihren Molekülen zusammengesetzt und es besteht die Gleichung:  $v_1/u_1 = v_2/u_2$ , welcher auch (nach den für die Gasvolumina geltenden Sätzen) die Form

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 158. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 390. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 448 bis 459.

$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2}$  gegeben werden kann, wenn  $p_1$  und  $p_2$  die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Körper bei ihren absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bedeuten. Macht man nunmehr die Annahme, daß Körper, welche sich im Zustande ähnlicher chemischer Zusammensetzung befinden, auch im mechanischen Sinne ähnlich seien, d. h. in Bezug auf die zwischen ihren entsprechenden Theilen wirkenden Kräfte und Energien, so läßt sich die Oberflächenspannung mit den Molekular-Energien in Beziehung bringen, wie Er des Näheren durch mechanische Ableitungen veranschaulicht. Er erhielt mittelst dieser Betrachtungen die Gleichung  $\frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}}$ , in welcher  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Molekulargewichte,  $L_1$  und  $L_2$  die latenten Dampfwärmen, sowie  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Oberflächenspannungen bedeuten; hieraus ferner durch einige Umformungen sowie auch Differenzirung die Relation:  $\frac{d}{dt} (\alpha_1 v_1^{2/3}) = \frac{d}{dt} (\alpha_2 v_2^{2/3})$  und kam Er somit zu dem Satze, daß der Quotient  $d/dt (\alpha v^{2/3})$  für alle einfach zusammengesetzten Flüssigkeiten den gleichen, von der Temperatur unabhängigen Werth besitze. Dies bestätigte Er durch die in folgender Tabelle niedergelegten Werthe für *Aethyläther*, *Aethylenbromür*, *Chloroform*, *Quecksilbermethyl*, *Kohlenoxychlorid*, *Kohlensäure*, *Schwefelkohlenstoff* und *Schwefelsäure*:

für Aethyläther	$d/dt (\alpha v^{2/3})$ von	6 bis	62° . . . . .	0,228
"	"	62	" 120° . . . . .	0,226
"	"	120	" 190° . . . . .	0,221
" Aethylenbromür	"	20	" 99° . . . . .	0,227
"	"	99	" 213° . . . . .	0,232
" Chloroform	"	20	" 60° . . . . .	0,230
" Quecksilbermethyl	"	20	" 99° . . . . .	0,228
" Kohlenstoffoxychlorid	"	8	" 63° . . . . .	0,231
" Kohlendioxyd	"	3	" 31° . . . . .	0,228
" Schwefelkohlenstoff	"	22	" 78° . . . . .	0,237
" Schwefelsäure	"	2	" 60° . . . . .	0,230

Wasser, Alkohol und Fettsäuren bilden eine Ausnahme; unter der Voraussetzung jedoch, daß diese Körper bei der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck nicht aus einem Aggregat ein-

facher Moleküle, sondern aus *Molekülverbindungen* bestehen, untersuchte Er die Werthe des Quotienten  $d/dt (\alpha v^{2/3})$  für *Wasser*, *Aethylalkohol* und *Essigsäure* bis zu ihren kritischen Temperaturen, wobei Er fand:

für Aethylalkohol	$C_2H_6O$	von 21 bis 78°	. . . . .	0,104
"	"	" 78 " 108°	. . . . .	0,136
"	"	" 108 " 138°	. . . . .	0,159
"	"	" 138 " 168°	. . . . .	0,183
"	"	" 168 " 199°	. . . . .	0,202
"	"	" 199 " 236°	. . . . .	0,226
"	Wasser ( $H_2O$ ) <sub>2</sub>	" 3 " 40°	. . . . .	0,159
"	"	" 40 " 100°	. . . . .	0,180
"	"	" 100 " 150°	. . . . .	0,228
"	"	" 150 " 210°	. . . . .	—
"	Essigsäure $C_2H_4O_2$	" 21 " 107°	. . . . .	0,132
"	"	" 107 " 160°	. . . . .	0,132
"	"	" 160 " 230°	. . . . .	0,138

Hiernach besteht allerdings der Aethylalkohol bei seiner *kritischen Temperatur* aus seinem chemischen Molekül, das Wasser besitzt aber noch bei 210° die Formel  $(H_2O)_2$ , während das Gleiche für die Essigsäure gilt, für deren Formel  $(C_2H_4O_2)_2$  der Quotient beim Siedepunkte und darüber hinaus gleich 0,211 wird.

In Fortsetzung Seiner<sup>1)</sup> Versuche über die Beziehungen zwischen den Ausflußgeschwindigkeiten, den specifischen *Wärmen* und den *Molekulargeschwindigkeiten* der *Gase* hat G. de Franchis<sup>2)</sup> folgende Sätze aufgestellt: 1) Bei gleicher Temperatur müssen die Theilchen (*Moleküle*) eines Stoffes oder eines Stoffgemisches die gleiche mittlere lebendige Kraft haben, welches auch der Aggregationszustand oder ihre Masse sein möge. 2) Wenn ein Körper eine plötzliche Volum-, mithin eine *Dichte*veränderung erfährt, ohne daß der physische Zustand oder die Temperatur sich ändert, so bleibt die lebendige Kraft der *Volumeinheit* constant und zwar unter Freiwerden von Wärme oder Arbeit oder Verschwinden derselben, je nachdem die Volumänderung negativ oder positiv ist. 3) Falls ein Körper bei gleicher Temperatur gasförmig oder flüssig sein kann, so wird bei der Verflüssigung eine enorme

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 56. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 165.

Volumabnahme erfolgen, wenn Druck und Temperatur niedrig sind; hingegen eine kleine oder keine, wenn letztere sehr hoch sind.

D. Clerk<sup>1)</sup> kam, in einer Untersuchung über die Explosion homogener *Gasmischungen*<sup>2)</sup>, zu folgenden Schlüssen: 1) Die Behauptung von Mallard und le Chatellier<sup>3)</sup>, daß die *specifische Wärme* der Gase: *Stickstoff* und *Sauerstoff* bei hohen Temperaturen wachse, ist irrig. 2) Wahrscheinlich findet bei hoher Temperatur eine *Dissociation* des Gases (*Steinkohlengas*) statt. 3) Bei der Verbrennung findet zunächst heftige Einwirkung statt, welche sodann um so schwieriger vor sich geht, je mehr sich der Proceß dem Ende nähert.

E. H. Amagat<sup>4)</sup> beschrieb einen *Apparat* zur Messung der Zusammendrückbarkeit verdünnter *Gase*, welcher in der unten angegebenen Quelle durch Zeichnung erläutert ist.

H. B. Dixon<sup>4)</sup> hat, entgegen einem Versuche von Faraday aus dem Jahre 1826, welcher darthun sollte, daß über Quecksilber aufbewahrte *Gase* durch dieses hindurch diffundiren, erwiesen, daß eine solche Diffusion keineswegs statthabe. Er untersuchte im Jahre 1886 fünf Röhren, von welchen zwei *Knallgas* aus dem Jahre 1877, zwei andere *Cyngas* aus dem Jahre 1878 und die fünfte *schweflige Säure* aus dem Jahre 1880 enthielt, ohne daß es ihm gelang, darin neben diesen Gasen Luft nachzuweisen; sie hatten sich völlig unversehrt erhalten.

Aus einer längeren Abhandlung von C. Bohr<sup>5)</sup> über die Abweichungen des *Sauerstoffs* vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz sind folgende Schlussfolgerungen zu vermerken: 1) Bei einer Temperatur von 11 bis 14° findet eine solche Abweichung statt, und zwar kann dann die Abhängigkeit zwischen Volum und Druck für einen Werth des letzteren, der größer als 0,70 mm ist, annähernd durch die Formel  $(p + 0,109) v = k$  ausgedrückt werden, während diejenige für Werthe von Drucken, die kleiner als 0,7 mm sind, lautet:  $(p + 0,070) v = k$ . 2) Sinkt der Druck unterhalb 0,7 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsänderung, aus

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 207. — <sup>2)</sup> Siehe Mallard und le Chatellier, JB. f. 1880, 138; f. 1883, 151 f. — <sup>3)</sup> Dingl. pol. J. 262, 115 nach Revue industrielle 1886, 253. — <sup>4)</sup> Chem. News 54, 227. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 459 bis 479.

welcher er wieder in die ursprüngliche Zustandsform durch Druckerhöhung bis oberhalb 0,7 mm überführt werden kann.

O. Schumann<sup>1)</sup> folgerte aus Versuchen mit einer Capillare, in welche Quecksilber bis zu bestimmten Marken eingelassen und die, nach Entfernung des letzteren, auf 0,02 mm ausgepumpt wurde, wonach das Quecksilber wiederum, und zwar unter gewöhnlichem Luftdruck, in die Röhre kam, daß die *Adsorption der Luft auf Glas* kleiner als in einer Dicke von 0,000007 cm erfolgt. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit demjenigen Bunsens<sup>2)</sup>, welcher die Dicke der an Glas adsorbirten *Kohlensäure* zu 0,000005 cm fand. Auch *schweflige Säure* adsorbirt sich nach Ihm (Schumann) in der gleichen Weise auf Glas. Da nach O. E. Meyer<sup>3)</sup> der Molekulardurchmesser etwa 0,000000005 cm, so ist in Folge dessen die Höhe der adsorbirten Gasschicht immerhin noch tausendmal grösser als dieser.

In Fortsetzung Seiner<sup>4)</sup> Untersuchungen über die *Viscosität* (den *Reibungscoefficienten*) der *Luft* hat S. W. Hollmann<sup>5)</sup> gefunden, daß, wenn  $\eta$  den Reibungscoefficienten und  $t$  die Temperatur bezeichnet, man für trockene Luft zwischen 0 und 100° setzen kann:  $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0,002751t + 0,00000034t^2$ . Für *Kohlensäure* fand Er ferner  $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0,003725t - 0,00000264t^2 + 0,00000000417t^3$  und zwar zwischen den Grenzen 0 und 224°. Aus den Gesamtergebnissen folgerte Er im Uebrigen, daß die Veränderung in der Viscosität der Gase mit der Temperatur nicht proportional ist weder der Quadratwurzel noch irgend einer numerischen Potenz der absoluten Temperatur. Der Reibungscoefficient sowohl von trockener Luft als Kohlensäure wächst mit steigender Temperatur zu einer Grösse, welche indess mit der Temperatur sich ändert und um so kleiner wird, je höher diese ansteigt. Es ist daher das Verhältniß  $\eta_t:\eta_0$  nicht, nach Maxwell<sup>6)</sup>, der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 91. — <sup>2)</sup> In der JB. f. 1883, 76 f. ausgezogenen Abhandlung. — <sup>3)</sup> Siehe dessen Werk: Theorie der Gase, auch Thomson, JB. f. 1884, 37, woselbst es Z. 15 v. u. heißen muß 1/100 000 000 cm, sowie Z. 14 v. u. 1/10 000 000 mm; ferner Exner, JB. f. 1835, 35 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1877, 67. — <sup>5)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 199 bis 222. — <sup>6)</sup> Vgl. die JB. f. 1877, 67 erwähnte Formel.



H. Tomlinson<sup>1)</sup> hat die *Viscosität* der Luft zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Er bediente sich dazu der Tensionsschwingungen von Cylindern und Kugeln, welche vertical von einem horizontal gestellten Balken herabhängen und in einem genügend weiten, luftdicht abgeschlossenen Raume schwingen konnten. Der Viscositätscoefficient wurde erhalten mittelst der Beobachtungen über die Verminderung der Weite von Schwingungen, indem Vorsorge getroffen wurde, daß die Schwingungsperiode die gleiche blieb, ob die Kugeln oder die Cylinder schwangen. Der Werth wurde sodann vom logarithmischen Decrement abgeleitet. Das Resultat war folgendes:

Länge in Centimetern	Durchmesser in Centimetern	Schwingungs- periode in Secunden	Temperatur der Luft in Graden	Coefficient der Viscosität der Luft
C y l i n d e r				
60,875	2,5636	6,8373	12,02	0,00018171
60,885	0,9636	7,0590	14,63	0,00018122
60,875	2,5636	3,0198	11,69	0,00018024
53,175	2,5636	2,9994	10,64	0,00017845
K u g e l n				
	6,364	2,8801	9,35	0,00017820

Da nun nach Maxwell der Viscositätscoefficient der Luft unabhängig vom Druck und der absoluten Temperatur direct proportional ist, so erhält man aus den obigen Zahlen für 0° den Mittelwerth 0,00017296 und es wird die Formel für  $\mu_t$ , den Viscositätscoefficienten der Luft bei der Temperatur  $t^\circ$ , deshalb  $\mu_t = 0,00017296 (1 + t/273)$ . — Aus einer anderen Untersuchung<sup>2)</sup>, in welcher ein hohler, zwei Fufs langer Cylinder von  $\frac{1}{2}$  Fufs Durchmesser benutzt wurde, leitete Er für  $\mu$  bei 12,650° den Mittelwerth 0,00017746 ab.

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 40. — <sup>2)</sup> Daselbst 41, 315.

Aus einer wesentlich physikalisch-theoretischen Abhandlung von J. Stephan<sup>1)</sup> über *Capillarität* und *Verdampfung* sei hier nur das Ergebniss hervorgehoben, wonach der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den *Molekülen* einer *Flüssigkeit* eine sehr kleine Grösse gegenüber den beobachteten Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molekül ausgeübten Kräfte dennoch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine grosse Zahl von Molekülen erstreckt. Nimmt man nun an, dass solche anziehende Kräfte zwischen den unmittelbar an einander liegenden oder sich berührenden Molekülen ausgeübt werden, so kann man sagen, dass im *Inneren* der Flüssigkeit jedes Molekül an eine gewisse Anzahl Nachbarmoleküle gebunden ist, die im Mittel doppelt so gross ist, als für ein Molekül an der *Oberfläche*. Wird dasselbe aus dem Inneren an die Oberfläche gerissen, so wird also die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen sein und zwar (wie sich ergibt) die gleiche Anzahl, mithin dieselbe Arbeit zu leisten sein, als nöthig, um ein Molekül gänzlich von der Oberfläche herauszuziehen, also in Dampf zu verwandeln. Hier-nach ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen Capillarität und Verdampfung.

W. Müller-Erzbach<sup>2)</sup> untersuchte die Abnahme der *Absorptionskraft* von festen Körpern für *Dämpfe* bei zunehmender Entfernung, und zwar zunächst für *Wasserdampf* durch *Thonerde*. Diese war sorgfältig durch Erhitzen bis zur stärksten Rothgluth von Hydratwasser befreit, wodurch sie allerdings schwächer als eine bei niedriger Temperatur bereitete absorbirte, aber doch noch so stark, dass sie 5 Proc. des absorbirten Wassers in einer ganz trockenen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur zurückhielt. Um dieses Wasser gänzlich zu entfernen, wurde anfangs bei niedriger, später bei höherer Temperatur derart operirt, dass eine Chlorcalciumkugel im constanten Abstände von der Thonerde aufgestellt wurde. Aus den Gewichtsverlusten in gleichen Zeiten und nach den Dampfspannungen des unverbundenen Wassers

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 655 bis 665. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 684; vgl. JB. f. 1885, 74.

liessen sich dann die relativen Spannungen des absorbirten Wassers berechnen. Angenommen wurde ferner, dass das absorbirte Wasser an der Oberfläche der Thonerde liege und dass in Folge dessen dem Procentgehalt an diesem proportional die Dicke der einzelnen Schichten angesehen werden kann. Zur Auffindung eines Kraftmaasses für die Absorption diene folgende Betrachtung: Denkt man sich die Gewichtseinheit des ungehundenen Wassers von einer bestimmten Temperatur so weit abgekühlt, bis es durch Abkühlung die Dampfspannung in gleichem Grade verringert hat, wie es durch Absorption bei der Anfangstemperatur geschieht, so erhält man aus der Temperatur-Differenz diejenige Zahl von *Wärmeeinheiten*, welche auf das Wasser die gleiche Wirkung ausübt, wie die *Absorption* und deshalb als gleichwerthig betrachtet werden kann. Es erweist sich thatsächlich die *Dampfspannung* als eine regelmässige Function der nach der Entfernung veränderlichen Anziehung sowohl wie der Temperatur, weshalb es principiell zulässig erscheint, den Unterschied in der Anziehung mit dem durch die Temperatur bedingten in der potentiellen Energie zu vergleichen. In der folgenden Tabelle sind die Exponenten für die Verhältnisse der Entfernungen ( $e$ ) und der Calorien aus den Temperaturen ( $t$  = der Versuchstemperatur,  $t_1$  und  $t_2$  = der die Spannung vermindernden Abkühlungs-Temperatur) nach der Formel  $(t - t_1)/(t - t_2) = (e_2/e_1)^x$  berechnet und in der letzten Verticalreihe gegeben.

Mit Ausnahme der letzteren stimmen die gefundenen Exponenten ziemlich vollständig mit einander überein, so dass man sie für constant ansehen kann. Aehnliche, um die Zahl 2 schwankende Constanten wurden in anderen Versuchsreihen erhalten, bei welchen Er eine Thonerde benutzte, welche im Vergleich zu der oben erwähnten die  $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des absorbirten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zurückhielt. Ferner ergaben sich für andere Absorptionsmittel (*Kobaltoxyd*, *Holzkohle*) ähnliche Constanten, wonach man zu schliessen berechtigt ist, dass die Stärke der *Adhäsion* des *Wasserdampfes* an feste Körper dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional ist.

Mittlerer Procent- gehalt der Schichten	Entfer- nung der Schich- ten	Mittlere Tempe- ratur	Relative Span- nung	Calo- rien	Exponenten der Entfer- nungsverhältnisse
22,7	1	12,6°	0,67	3,0	für die 1. und 15. Schicht 1,7
18,7	0,82	15,1°	0,64	3,36	" " 2. " 15. " 1,9
16	0,705	15,9°	0,61	3,8	" " 3. " 15. " 2,0
14	0,615	16°	0,46	5,8	" " 4. " 15. " 1,87
11,8	0,52	18,1°	0,34	8,1	" " 5. " 15. " 1,85
10	0,44	17,6°	0,28	9,4	" " 6. " 15. " 2,1
9	0,39	16°	0,19	11,7	" " 7. " 15. " 2,1
8,3	0,366	15,8°	0,10	15,8	" " 8. " 15. " 1,8
8,1	0,36	13°	0,09	16,3	" " 9. " 15. " 1,85
7,3	0,32	13,1°	0,05	19,4	" " 10. " 15. " 1,9
7,1	0,31	12,1°	0,044	20,1	" " 11. " 15. " 1,9
6,5	0,29	12,8°	0,019	24,1	" " 12. " 15. " 1,8
6	0,266	12,1°	0,012	26,4	" " 13. " 15. " 2,4
5,67	0,25	11,7°	0,007	29,7	" " 14. " 15. " 3,3
5,4	0,239	11,8°	0,002	34,2	

Derselbe<sup>1)</sup> führte des Näheren aus, daß, wenn man auch nach den bekannten Thatsachen annehmen müsse, daß die Menge eines durch einen festen Körper absorbirten Stoffes (*Dampf, Gas*) mit zunehmender Erwärmung desselben abnehmen könne, dennoch die Stärke der *Absorptionskraft* (Anziehungskraft) des absorbirenden Stoffes für die gleiche Entfernung die gleiche bleibe, also *unabhängig von der Temperatur* sei. Auch dieser Satz wurde an der Absorption des *Wasserdampfes* durch *Thonerde* geprüft und wurden zu dem Ende die Calorien gemessen, welchen die Adhäsion des Dampfes entsprach, wobei sich allerdings ergab, daß in dem Maße, als zugleich mit dem Wasser die Thonerde erwärmt wurde, die absorbirende Kraft einerseits, wie die adhärende andererseits sich

<sup>1)</sup> Exner's Rep. Phys. 22, 538 bis 546.

verminderte, also die gegenseitige Anziehungskraft die gleiche blieb. Bei constanter Wärmecapacität des gesamten Systems ist also auch die chemische Energie constant, wie folgende Tabelle lehrt:

Mittlerer Procentgehalt an absorbirt. Wasser	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	Unterschied der Calorien
14,3	16,9°	0,457	5,8	59,1°	0,577	5,65	+ 0,15
10,0	17,6°	0,28	9,4	41,3°	0,34	9,55	— 0,15
8,2	15,9°	0,13	14,1	48,5°	0,20	15,9	— 1,8
7,7	14,4°	0,07	17,85	43,6°	0,105	18,8	— 0,95
6,8	12,2°	0,031	22,25	46,7°	0,06	22,9	— 0,65

Die Calorien sind nach der specifischen Wärme des Eisens  $= 0,502$  berechnet, da das absorbirte Wasser meistens als fest anzusehen ist; die Unterschiede derselben für gewöhnliche und höhere Temperatur sind demnach bald positiv, bald negativ, im Uebrigen aber sehr gering. Um diese gefundene Unabhängigkeit der *Affinität* des Wasserdampfes zu festen Körpern von der Temperatur näher zu untersuchen, experimentirte Er mit *Hydraten* der *Sulfate* von *Zink*, *Magnesium*, *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt*, wobei Er die Wiedemann'schen<sup>1)</sup> Resultate benutzte. Diese Untersuchungen indess, wie auch diejenigen mit *Salzlösungen* ergaben keine sicheren Resultate, obschon sie umgekehrt auch nicht gegen Seine Hypothese sprachen; man kann also nur mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die Affinität des Wassers zum *Salz* in den Salzhydraten unabhängig von der Temperatur sei.

W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> brachten eine Entgegnung gegen die Angriffe von Kahlbaum<sup>3)</sup>, Ihre<sup>4)</sup> Methode der Messung

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 104 f. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 69. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, 151. —

<sup>4)</sup> Daselbst 150; siehe auch JB. f. 1884, 181.

der *Dampfspannkraft* betreffend. Sie gaben darin eine Tabelle, welche die Dampfspannungen der *Essigsäure* enthält und darlegte, daß Ihre (dynamische<sup>1)</sup> Methode mit der von Kahlbaum verwendeten statischen übereinstimmende Resultate erziele. — Zur weiteren Beweisführung beschrieben Sie<sup>1)</sup> ausführlich einen Versuch mit *Buttersäure*, welcher Ihre Behauptung bekräftigte. Sie construirten dazu einen besonderen *Apparat*; aus den gefundenen Zahlen berechneten Sie folgende Dampfdrucke von 10 zu 10 Graden:

Temperaturgrad	Druck-Millimeter	Temperaturgrad	Druck-Millimeter	Temperaturgrad	Druck-Millimeter
50	5,2	90	44,5	130	241,5
60	9,5	100	73,1	140	345,7
70	16,3	110	110,2	150	488,5
80	27,5	120	164,3	160	676,3
				163,7 (Siedep.)	760,1

Eine Abhandlung von R. von Helmholtz<sup>2)</sup> über *Dämpfe* und *Nebel*, sowie von E. Warburg<sup>3)</sup> über den Druck des gesättigten *Dampfes* hat lediglich physikalisches Interesse. — Zu beiden Abhandlungen machte P. Duhem<sup>4)</sup> eine Bemerkung.

G. W. A. Kahlbaum<sup>5)</sup> hat einen *Apparat* für *Tensionsbestimmungen* von *Dämpfen* beschrieben und durch Zeichnung erläutert.

Aus einer längeren Abhandlung von W. Fischer<sup>6)</sup> „über die Tension der über flüssiger und der über fester Substanz gesättigten *Dämpfe*“, welche an *Wasser* (resp. *Eis*) sowie flüssigem und festem *Benzol* ausgeführt wurden, sind folgende Resultate hervorzuheben: Die Curve der *Dampfdrucke* über Eis resp. festem

<sup>1)</sup> Vgl. Schumann, JB. f. 1885, 150. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 508. —

<sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 394. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 1008. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2954.

— <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 400 bis 432.

Benzol ist nicht identisch mit derjenigen über Wasser resp. flüssigem Benzol; erstere liegt durchweg tiefer als letztere. Jedoch besitzt der gesättigte Dampf über Eis von  $0^{\circ}$  dieselbe Tension wie über Wasser von  $0^{\circ}$ , während der gesättigte Dampf über festem Benzol bei  $5,3^{\circ}$  eine andere Tension hat, als derjenige über flüssigem Benzol der gleichen Temperatur (seinem Erstarrungspunkte). Bei der Berechnung der Versuche, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, fand sich, daß der Druck, angesichts der geringen in Betracht kommenden Temperaturintervalle, dargestellt werden könne durch eine Function zweiten Grades:  $p = a + bt + ct^2$ . Wenn Er dann zur Berechnung der Constanten für überkaltetes Wasser die Temperaturen resp.  $t = 0^{\circ}$ ,  $= -7,4^{\circ}$  sowie  $= +4,13^{\circ}$  mit dem entsprechenden Drucke zu  $p = 4,63$  mm,  $= 2,77$  mm und  $= 6,20$  mm wählte, so erhielt Er für die Constanten bestimmte Größen gemäß der Gleichung:  $p = 4,63 + 0,33402t + 0,01117t^2$ . Die Constanten der Drucke über Eis wurden aus den Daten:  $t = 0$ ,  $p = 4,63$ ;  $t = -5,50$ ,  $p = 2,94$ ;  $t = -8,20$ ,  $p = 2,36$  berechnet, wonach die entsprechende Gleichung lautete:  $P = 4,63 + 0,3692t + 0,01127t^2$ . Das schon vermerkte Ergebniss, daß die Dampfspannung über Eis von  $0^{\circ}$  mit der über Wasser von  $0^{\circ}$  identisch ist, führte auch zu der Folgerung, daß die *Verdampfungswärme* des *Eises* bei  $0^{\circ}$  gleich ist der Summe der Verdampfungswärme des Wassers von  $0^{\circ}$  und der *Schmelzwärme* des Eises. — Das zu Seinen Versuchen dienende *Benzol* war durch Auskrystallisiren und Rectificiren der festen Masse gereinigt. Der Schmelzpunkt desselben ergab sich zu  $5,30^{\circ}$ . Für die Constanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  nach obiger Gleichung fand Er mittelst der Methode der kleinsten Quadrate für festes Benzol die Werthe  $a = 24,985$ ,  $b = 1,6856$  und  $c = 0,031339$ , so daß die Gleichung der entsprechenden Curve lautete:  $P = 24,985 + 1,6856t + 0,031339t^2$ ; für den flüssigen Kohlenwasserstoff fand sich:  $p = 26,40 + 1,4295t + 0,04505t^2$ . Das Ergebniss der Versuche ist oben bereits angeführt; ferner bestimmte Er die *Schmelzwärme* ( $q$ ), sowie berechnete die *Verdampfungswärme* ( $r$ ) des flüssigen Benzols und zwar letztere mittelst einer Gleichung (1), wonach  $r = 109,00$

$+ 0,244 \cdot 5,3 - 0,4 \cdot 5,3 = 108,17$  cal. sich erwies. Für die Bestimmung der Schmelzwärme benutzte Er die *specifische Wärme* sowohl des flüssigen ( $= c$ ) als auch des festen Kohlenwasserstoffs ( $= c'$ ), welche waren:  $c = 0,3102 + 0,002168t$  und  $c' = 0,319$  cal. Hierdurch ergab sich:  $q = 30,085$  cal. — Die Verdampfungswärme des *festen Benzols* ( $R$ ) kann also nicht, analog derjenigen des Eises, gleich der Summe der Verdampfungswärme des flüssigen Benzols und der Schmelzwärme des festen Benzols gesetzt werden; vielmehr wurde gefunden:  $R = r + q - 1,5$  cal.; demnach  $R = 136,7$  cal. bei  $5,3^\circ$ .

W. W. J. Nicol<sup>1)</sup> maß die *Dampfdrucke* des aus *Salzlösungen* aufsteigenden *Wasserdampfes*. Er bediente sich dazu einer Methode, wonach eine Flasche von ungefähr 200 ccm Inhalt verwendet wurde, die mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden war, welcher letztere mit einem Dreiweghahn und einem Luftbehälter communicirte, der mit der Wasserpumpe und der Barometerscala in Verbindung stand; in den Hals des Kolbens ragte ein Thermometer. Für die Versuche brachte Er in den letzteren 50g Zink und 60 ccm Wasser, sodann  $\frac{1}{30}$  vom Molekulargewichte des letzteren an Salz (in Grammen), um derart eine Lösung von fast molekularer Stärke zu erhalten, da  $\frac{60}{1800} = \frac{1}{30}$  sind. Es wurde sodann der Kolben auf einen metallenen Ring gesetzt, der ganze Apparat zusammengesetzt und erhitzt. Sobald die Lösung kochte, liefs Er den Druck langsam steigen, bis das Thermometer  $70^\circ$  anzeigte, wonach der Thermometerstand abgelesen wurde. Zur Controle verminderte Er nunmehr wiederum langsam den Druck, brachte von Neuem Quecksilber ins Barometerrohr und steigerte damit denselben, bis wieder das Thermometer  $70^\circ$  zeigte. Das Mittel aus diesen Controlbestimmungen ergab das Resultat und wurden sodann gleiche Operationen in Intervallen von fünf Graden bis zu  $95^\circ$  vorgenommen. Später wurden noch viermal die Gesamtbestimmungen wiederholt, so daß die in folgenden Tabellen niedergelegten Beobachtungen das Mittel aus vier Versuchen sind. Was insbesondere das eingelegte *Zink* betraf, so ergab es

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 502.



sich, daß dasselbe nur durch die stärksten Lösungen von *Kalium-* und *Natriumnitrat* bei höherer Temperatur, sonst aber in keinem Falle angegriffen wurde. Aus diesen Nitraten entband sich Ammoniak; im Uebrigen wurden nur noch *Chlorkalium* und *Chlornatrium* untersucht. Von den folgenden Tabellen giebt die eine den Dampfdruck von reinem Wasser (über Zink erhitzt), die andere den Werth  $\frac{p - p'}{n}$ , in welchem  $p$  den Dampfdruck für reines Wasser (aus Tabelle I. ersichtlich),  $p'$  denjenigen des Wasserdampfes der Salzlösungen bei Gegenwart von  $n$  Salz- molekülen auf 100 Wassermoleküle bezeichnet.

## I.

## Dampfdrucke von reinem Wasser.

$t^{\circ}$	70°	75°	80°	85°	90°	95°
Regnault . . . . .	233,3	288,8	354,9	433,2	525,5	633,7
Nicol . . . . .	228,3	283,2	349,4	428,3	521,4	631,0
Differenz . . . . .	5,0	5,6	5,5	4,9	4,1	2,7

## II.

 $n$  Chlorkalium, 100 H<sub>2</sub>O

$$\frac{p - p'}{n}$$

## III.

 $n$  Chlornatrium, 100 H<sub>2</sub>O.

$n$	70°	75°	80°	85°	90°	95°	$n$	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	3,80	4,80	6,10	7,35	8,70	11,15	2	4,25	5,40	6,85	8,20	10,20	12,30
4	4,15	5,13	6,28	7,75	9,35	11,50	4	4,50	5,63	7,00	8,45	10,23	12,55
6	4,22	5,20	6,48	7,93	9,63	11,77	5	4,52	5,70	7,04	8,60	10,50	12,66
8	4,31	5,34	6,65	8,11	9,84	11,89	6	4,73	5,90	7,25	8,75	10,58	12,83
10	4,43	5,47	6,75	8,22	9,97	12,07	8	4,88	6,08	7,49	9,10	11,03	13,39
							10	5,04	6,24	7,66	9,31	11,28	13,64

IV.

V.

n salpeters. Kalium, 100 H<sub>2</sub>O      $\frac{p - p'}{n}$      n salpeters. Natrium, 100 H<sub>2</sub>O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°	n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
1	3,90	5,20	6,80	7,80	9,40	11,10	2	4,25	5,45	6,65	8,10	9,85	11,90
2	3,75	4,85	6,10	7,50	9,10	10,60	4	4,03	4,90	6,05	7,48	9,00	11,03
3	3,33	4,20	5,23	6,57	8,00	9,77	5	3,96	4,92	6,14	7,48	9,12	11,16
4	3,35	4,18	5,20	6,50	7,93	9,75	6	3,82	4,77	6,02	7,35	8,98	10,92
5	3,16	4,04	5,00	6,16	7,58	9,30	8	3,84	4,74	5,86	7,18	8,75	10,70
10	2,73	3,46	4,30	5,37	6,62	8,13	10	3,67	4,58	5,67	6,97	8,49	10,33
15	2,43	3,08	3,86	4,79	5,91	7,25	15	3,45	4,28	5,30	6,50	7,95	9,65
20	2,25	2,84	3,57	4,42	5,47	6,71	20	3,29	4,05	4,97	6,14	7,47	9,06
25	2,05	2,63	3,30	4,08	5,01	6,16	25	3,07	3,79	4,69	5,77	7,05	8,52

Ferner wurde das Verhalten der obigen Salzlösungen von der gleichen Stärke bei verschiedenen Temperaturen näher untersucht und zu dem Ende der Ausdruck  $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$

berechnet resp. bestimmt. Die Lösung von Chlorkalium zeigte sich dabei als ziemlich abhängig von der Temperatur, sie ergab für

$$\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000 = \begin{array}{c|c|c|c|c} n = 2 & 4 & 6 & 8 & 10 \\ \hline 172 \pm 5 & 181 \pm 2 & 185 \pm 2 & 189 \pm 2 & 193 \pm 1 \end{array};$$

Chlornatrium, salpetersaures Natrium und salpetersaures Kalium ergaben dagegen folgende Werthe:

VI.

$\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10\,000$  für n Chlornatrium, 100 H<sub>2</sub>O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	186	191	196	191	196	195
4	197	192	200	197	196	199
5	198	201	202	201	202	201
6	207	208	208	204	203	203
8	214	215	214	214	212	212
10	221	220	219	217	216	216

VII. $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$							VIII.						
$n$ salpeters. Natrium, 100 H <sub>2</sub> O							$n$ salpeters. Kalium, 100 H <sub>2</sub> O.						
$n$	70°	75°	80°	85°	90°	95°	$n$	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	186	193	190	189	189	189	1	171	184	195	182	180	181
4	176	173	173	175	173	175	2	164	171	175	173	175	172
5	174	174	176	175	175	177	3	146	148	150	153	153	155
6	167	168	172	172	172	173	4	147	147	149	152	152	155
8	168	167	167	168	168	170	5	138	143	143	144	145	147
10	161	162	162	163	163	164	10	120	122	123	125	127	129
15	151	151	152	152	153	153	15	107	109	111	112	113	115
20	144	143	142	143	143	144	20	99	100	102	103	105	106
25	135	134	134	135	135	135	25	90	93	95	95	96	98

Diese Resultate stehen im Allgemeinen in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Tammann<sup>1)</sup>. Der von Letzterem geprüfte Werth  $T - T_1$  ist gleich  $p - p'$ , das obige  $n$  (Gramm-Molekül) ist gleich  $\frac{m}{a}$ , resp. auf Wasser bezogen gleich  $\frac{m/a}{18}$ , wenn  $m$  = dem Gewichtstheil in Grammen (nach Tammann) und  $a$  = dem Molekulargewicht ist. Um daher die Formel des Letzteren:  $\frac{T - T_1}{T \cdot m} \cdot 1000$  in die obige  $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$  umzuwandeln, hat man zu setzen:  $\frac{T - T_1 \cdot 1000}{T \cdot m} \cdot \frac{a}{18} \cdot 10$ , welches in der That gleich  $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$  ist. Derart verglichen, fand Nicol die Tammann'schen Werthe der relativen *molekularen Spannkrafterniedrigungen* ziemlich gleichmäfsig wieder. Als weiteres Ergebnifs obiger Untersuchungen stellte sich sodann heraus, dafs 1) das Wachsthum der Concentration bei constanter Temperatur für *Chlornatrium* und (obschon weniger markirt) für *Chlorkalium* gleichfalls ein Wachsthum von  $p - p'$  für jedes Salz-molekül zur Folge hatte, während das Umgekehrte für *Natrium-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 93 ff.

und *Kaliumnitrat* stattfand. 2) Bei constanter Concentration verminderte steigende Temperatur für Chlornatrium die Spannkraftserniedrigung; für Chlorkalium blieb sie constant, während sie für Natrium- und Kaliumnitrat wuchs. 3) Wenn sowohl Temperatur als Concentration wachsen, so theilen sich die Salze in ähnlicher Weise: Verminderung der Spannkraftserniedrigung für Chlorkalium und Chlornatrium, geringe oder keine für Natriumnitrat und endlich merkliches Wachsthum für Kaliumnitrat. — Zum Schluß erörterte Nicol noch einige Beziehungen zwischen Temperatur und Löslichkeit, welche indess hier übergangen werden können.

W. Ramsay und S. Young<sup>1)</sup> maßen die *Dampfdrucke* von Brom und Jod sowie auch *Monochlorjod* und zwar derart, daß Sie um die Thermometerkugel des Apparats Asbest wickelten, sowie zwischen dem Destillationsapparat und dem Manometer eine mit festem Natriumamalgam gefüllte Röhre brachten. Zugleich bestimmten Sie auch die *Schmelz-* und *Siedepunkte* von Brom und Jod angesichts der hierin sehr abweichenden Angaben der Lehrbücher. Sie fanden den Schmelzpunkt von reinem Brom, das über Bromkalium gekocht hatte (zur Entfernung des Chlors) und dann destillirt war, zwischen  $-7,0$  und  $-7,45^{\circ}$ ; den Siedepunkt desselben, je nachdem es über Schwefelsäure resp. Phosphorsäure getrocknet war, bei  $57,65^{\circ}$  (unter 749,8 mm) resp.  $58,85^{\circ}$  (unter 755,8 mm). Von den für die Dampfdrucke gefundenen Zahlen mögen folgende hier Platz finden:

Temperatur	Druck	Temperatur (flüssig)	Druck
fest $-9,68^{\circ}$	35,55 mm	$-5,04^{\circ}$	50,9 mm
„ $-8,65$	40,05	$-2,63$	57,9
„ $-7,25$	45,55	$-0,31$	65,25
flüssig*) $-9,88$	38,55	$+10,4$	111,8
„ $-6,90$	46,35	28,55	251,0
		47,65	518,2
*) Ueberschmolzen.			

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 453.

Indefs wurde die Probe vom Siedepunkt  $58,85^{\circ}$  nunmehr mit Natronhydrat verdampft, das entstehende Bromat durch Hitze zersetzt, das wiedergewonnene Brom mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (zur Zerstörung von organischer Substanz) destillirt, sodann mit Bromkalium digerirt und endlich über Schwefelsäure getrocknet, wonach es bei  $58,65^{\circ}$  (unter 757 mm) siedete. Eine dritte Probe Brom wurde lediglich wie Probe 1. mit Bromkalium, jedoch durch Digestion über Nacht, gereinigt, sowie nach dem Schütteln mit Schwefelsäure destillirt und endlich wieder über letzterer getrocknet. Diese zeigte den Siedepunkt  $58,6^{\circ}$  (unter 754,4 mm) resp.  $58,75^{\circ}$  unter Atmosphärendruck; mit ihr wurden unter Anderem auch Dampfdrucke bei höherer Temperatur gemessen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
$34,4^{\circ}$	315,05 mm	$45,50^{\circ}$	478,2 mm	$54,1^{\circ}$	636,1 mm
37,44	357,0	48,7	540,5	56,0	689,0
41,85	418,6	50,2	567,3		

Sodann berechneten Sie das Verhältniß der absoluten Temperaturen von (flüssigem und festem) Brom zu Wasser unter dem gleichen Druck, resp. den Werth von  $c$  in der Formel  $R' = R + c(t' - t)^1$ , in welchem  $c$  für flüssiges Brom = 0,000586, für festes = 0,00114 ist. Sie fanden diesen Werth = Const. — Für Jod wurden folgende Dampfdrucke gefunden:

## 1) Fest.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
$58,1^{\circ}$	4,9 mm	$80,4^{\circ}$	15,15 mm	$96,8^{\circ}$	37,8 mm
64,5	6,05	86,0	21,25	102,7	50,65
66,3	6,25	91,8	28,95	105,7	59,85
75,2	11,5	91,9	29,6	113,8	87,0

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Ramsay und Young, Thermochemie.

## 2) Flüssig.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
114,1 <sup>0</sup>	89,8 mm	125,5 <sup>0</sup>	135,8 mm	174,5 <sup>0</sup>	575,3 mm
114,9	93,55	127,1	142,9	177,6	630,3
117,8	103,0	166,6	475,0	180,75	680,5
120,4	113,4	169,4	505,5	186,4	764,2
123,15	124,5	171,7	535,6		

Der Schmelzpunkt des verwendeten Jods war 113,8 bis 114,1<sup>0</sup> resp. 114,2<sup>0</sup>, der Siedepunkt 184,35<sup>0</sup> unter 760 mm. Auch bei diesem Körper wurde das Verhältniß der absoluten Temperatur in flüssigem und festem Zustande zu Wasser berechnet, wonach dasselbe wie für Brom beim Erstarrungspunkt (—7,0 bis —8,4<sup>0</sup>), so auch für Jod beim Schmelzpunkt (114,3<sup>0</sup>) convergirte. Der Werth von  $c$  war deshalb ebenfalls = Const.; er betrug für flüssiges Jod + 0,0003986, für festes — 0,000407. — *Monochlorjod* zersetzt sich beim Erhitzen, infolge dessen die Curven der Dampfdrucke sehr unregelmäßig verlaufen. Den Werth von  $c$  (in obiger Formel) fanden Sie für den festen Körper positiv, für den flüssigen negativ.

Aus einer größeren Abhandlung von J. D. van der Plaats<sup>1)</sup> über die Tension des *Quecksilberdampfs*<sup>2)</sup> und Verdunsten des Quecksilbers in trockener *Luft*, *Stickstoff* und *Kohlensäure* seien folgende Schlussfolgerungen hervorgehoben: In die letzteren Gase verdunstet das Quecksilber bei 0<sup>0</sup> zu 55 mg per ccm, bei 10<sup>0</sup> zu 90 ccm, bei 20<sup>0</sup> zu 145 ccm. Nimmt man als Dichte des gesättigten Quecksilberdampfs bei gewöhnlicher Temperatur die Zahl 100 an ( $H = 1$ ), so ist die Tension desselben in Luft, Stickstoff und Kohlensäure bei 0<sup>0</sup> = 0,0047 mm, bei 10<sup>0</sup> 0,008 mm und bei 20<sup>0</sup> 0,013 mm. Zur Bestimmung des in die Gase verdunsteten Quecksilbers kam Gold zur Verwendung, mit welchem theils nach der Ausfällung aus käuflichem Metall (die Fällung geschah

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 149 bis 181. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 151 f.

zweimal, einmal mit Oxalsäure und sodann, nach dem Wiederauflösen mit Schwefligsäure) Bimsstein imprägnirt wurde (durch Einlegen in die Lösung und nachfolgendes Erhitzen auf Rothgluth) und das andernteils in Gestalt dünner Blättchen zur Absorption diente. Diese kamen zusammen mit dem vergoldeten Bimsstein, dem in gleicher Art vergoldeter Asbest innig zugemischt war, in ein Rohr, das sodann an beiden Enden ausgezogen wurde und durch welches die in einem besonderen Apparate mit Quecksilber geschwängerten Gase hindurchgingen. Letztere wurden natürlich in geeigneter Weise getrocknet und gereinigt.

Die Abhandlung von W. Ramsay und S. Young<sup>1)</sup> über die *Dampfspannungen des Quecksilbers* ist bereits früher<sup>2)</sup> besprochen.

Berthelot und André<sup>3)</sup> untersuchten die Tension des trockenen *Ammoniumdicarbonats* und die Zersetzung desselben in Lösung. Sie fanden, daß seine *Dissociationstension* in der Barometerleere eine sehr geringe sei, auch bei Gegenwart von Luft, Kohlensäure oder Ammoniak. Sie betrug etwa 1 mm selbst nach mehreren Tagen. Bei Gegenwart von einigen Tropfen Wasser zeigte sich bei 18° sogleich eine Tension von 8,4 mm, nach 10 Stunden von 61 mm und blieb sodann constant, nachdem sich die Temperatur etwas verringert hatte, um 59,5 mm herum. Fügten Sie sodann dem feuchten Salz nur ein wenig mehr Wasser hinzu, so wurde sogleich eine Tension von 67,8 mm vermerkt; nach 24 Stunden betrug sie 122,3 mm, ohne constant zu werden, so daß nach drei Tagen eine Spannung von 135,0 mm eintrat. Um genau zu erfahren, wie viel von einer gegebenen Menge trockener Substanz sich durch Zuführung trockener Luft überhaupt zersetzen könne, leiteten Sie diese durch ein U-Rohr, in welchem jene sich befand. Auf die Art erhielten Sie nur Spuren von Kohlensäure und Ammoniak und zwar verloren 0,9665 g während drei Stunden mittelst 4 Liter Luft nur 0,00025 g  $\text{NH}_3$  und 0,00064 g  $\text{CO}_2$ , welche Verluste indeß dem in dem Salze occludirten Wasser zugeschrie-

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 37. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 151 f.; lies daselbst S. 152 in der zweiten Spalte der Tabelle statt 381,81 mm 381,18 mm. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 665.

ben werden müssen, welches 0,00505 g betrug. Analoge Resultate erhielten Sie durch Einwirkung von Kohlensäure statt Luft auf das Dicarbonat; wodurch in der That gezeigt ist, daß letzteres nur bei Gegenwart von Wasser sich wirklich dissociirt, obschon ohne dasselbe eine, indess minimale Tension sich zeigt. Im Uebrigen ist noch zu bemerken, daß die Dissociation durch Wasser die Gase, Kohlensäure und Ammoniak, nicht in äquivalenter Menge erzeugt, sondern je nach den Bedingungen, in welchen das Wasser wirkt (ob innerhalb des Salzes, ob für sich in Dampfform), in verschiedenen Antheilen.

K. Jahn<sup>1)</sup> hat die *Dampfspannungen* von Lösungen einiger *organischen Verbindungen* dadurch gemessen, daß er diese mittelst Druckverminderung bei Zimmertemperatur (in einem Bade von Aether-, Methyl- wie Aethylalkohol- und Wasserdampf) zur Verflüchtigung brachte. Folgende Tabellen geben die Resultate, in welchen  $p$  die Spannung des Wasserdampfs und  $\pi$  die gefundene Depression bedeutet.

	Molekular- gewicht	Procent- gehalt der Lösung	$p$ 18 mm $\pi$	$p$ 40 mm $\pi$	$p$ 180 mm $\pi$	$p$ 300 mm $\pi$	$p$ 725 mm $\pi$
<i>I. Versuchsreihe.</i>							
Carbamid . . . . .	60	6	1,69	2,88	5,39	9,08	17,24
Oxalsäure . . . . .	90	9	1,54	2,94	5,37	7,40	18,62
Weinsäure . . . . .	150	15	1,42	2,84	5,76	8,05	17,67
Glucose . . . . .	180	18	1,88	—	5,82	8,21	17,16
	Mittelwerthe:		1,63	2,88	5,58	8,18	17,67
<i>II. Versuchsreihe.</i>							
Glycocoll . . . . .	75	3,75	1,37	—	3,03	—	8,01
Hydrochinon . . . . .	110	5,5	1,74	—	3,91	—	7,79
Bernsteinsäure . . . . .	118	5,9	2,44	—	3,94	—	8,11
Mannit . . . . .	182	9,1	2,08	—	3,33	—	8,23

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 688.



Die *Molekular*-Dampfspannungsdepression organischer Verbindungen würde nach diesen, übrigens nur orientirenden Versuchen bei gleicher Temperatur eine constante sein.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Richardson<sup>1)</sup> über die Dampfdrucke einiger *Alkohole* und *organischer Säuren* seien hier nur die für den von 50 zu 50 mm ansteigenden Druck gegebenen Tabellen hingestellt.

*I. Alkohole.*

Druck Millim.	Methyl- alkohol $t^0$	Aethyl- alkohol $t^0$	Propyl- alkohol $t^0$	Isobutyl- alkohol $t^0$	Isoamyl- alkohol $t^0$
50	9,0	21,8	40,3	49,0	68,3
100	21,8	34,0	52,4	61,8	81,5
150	29,0	41,8	60,7	69,8	90,2
200	35,9	47,4	66,5	75,5	96,8
250	40,5	52,1	71,4	80,5	101,5
300	44,4	56,0	75,3	85,0	105,9
350	47,9	59,5	78,8	88,8	109,5
400	51,0	62,5	81,8	91,8	112,8
450	54,0	65,5	84,2	94,4	115,9
500	56,5	68,3	86,9	97,0	118,5
550	58,5	70,5	89,0	99,4	121,0
600	60,5	72,5	90,8	101,4	123,2
650	62,4	74,1	92,5	103,3	125,4
700	64,1	76,1	94,1	105,3	127,7
750	(65,9)	78,0	96,0	107,5	129,6
760	65,8	78,2	—	107,7	130,1

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 761 bis 776.

## II. Säuren.

Druck Millim.	Ameisen- säure t°	Essigsäure t°	Propion- säure t°	Isobutter- säure t°	Isovalerian- säure t°
50	31	48,1	72,0	84,8	104,0
100	46,9	62,5	86,7	99,2	119,3
150	56,1	72,3	96,4	107,8	129,5
200	63,1	79,5	103,5	114,5	136,5
250	69,0	85,5	108,9	120,8	142,0
300	74,1	90,7	113,3	125,9	147,4
350	78,8	95,1	117,7	130,4	151,5
400	82,8	98,9	121,5	134,5	155,5
450	86,5	102,2	125,3	138,0	159,0
500	89,5	105,4	128,4	141,0	162,2
550	92,0	108,3	131,1	143,8	165,0
600	94,5	111,2	133,4	146,1	167,8
650	96,7	113,8	135,6	148,7	170,4
700	98,9	116,5	137,7	150,8	173,0
750	101,0	(119,0)	140,0	153,0	175,8
760	101,3	118,5	140,3	153,0	—

Außerdem wurde noch *Glycerin* untersucht, welches bei 205,8° den Druck von 52,767 mm, bei 224,3° von 115,25 mm und bei 257,3° von 347,092 mm zeigte.

Eine Abhandlung von B. Weinstein<sup>1)</sup> über *Capillarität* hat ausschliesslich physikalisch-mathematisches Interesse.

Aus Versuchen von Gerstmann<sup>2)</sup> geht hervor, daß eine aus *Capillaren* ausströmende *Flüssigkeit* eine andere Zusammensetzung besitzt, als die frei ausfließende. So zeigte Er, daß eine 30procentige Lösung von *Alkohol* aus einer Capillare zunächst concentrirter, dann verdünnter und endlich erst in der angegebenen Concentration ausfließt. Er erklärt dies durch Capillaritätswirkung in dem Sinne, daß anfangs Wasser und Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 544 bis 584. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 1886, 785.

geschieden werden und zwar an den Wänden der Capillare, während zwischen diesen Wandschichten die unveränderte Flüssigkeit frei austropfen kann. Diese Wandschichten bilden sich bei den heterogensten Flüssigkeiten, z. B. außer Alkohol bei *Oxalsäure*, *Natronlauge* und *Kochsalz*, und zwar bei verschiedenster Concentration der Lösung sowohl als verschiedenen Drucken (250 mm,  $1\frac{1}{2}$  m,  $2\frac{1}{2}$  m,  $3\frac{1}{2}$  m). Als poröse, zu den Capillarversuchen dienende Körper wurden verwendet: Thonzellen, geprefster Quarzsand und Harnleiter vom Pferde.

Eine Abhandlung von G. Quincke<sup>1)</sup> über *Capillarconstanten* von *Flüssigkeiten* ist wesentlich polemischen Inhalts<sup>2)</sup>. — P. Volkmann<sup>3)</sup> machte dazu einige Bemerkungen.

In einer Arbeit von J. B. Cohen<sup>4)</sup> über *Capillarconstanten* von *Benzol* und *Homologen*, welche Er zur practischen *Bestimmung* der *Kohlenwasserstoffe* des *Steinkohlentheers* zu verwerthen wünscht<sup>5)</sup>, sind außer dem dazu dienenden *Apparat*, der hier nicht beschrieben werden kann, folgende *Werthe* jener Constanten, sowie solcher von anderen Körpern nebst Gemische angegeben, in welchen die Steighöhen für ein Thermometerrohr von 0,155 mm innerem Durchmesser gelten.

Substanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Temperatur
Benzol . . . . .	80 bis 80,5°	{ 83,65 83,05	15° 16°
Toluol . . . . .	109,7 bis 110,05°	{ 83,95 83,2	15° 16°
<i>o</i> -Xylol . . . . .	143,8°	86,95	15,25°
<i>p</i> -Xylol . . . . .	137,6 bis 138,8°	83,80	15,25°
<i>m</i> -Xylol . . . . .	138,2 „ 138,7°	84,3	16°
Pseudocumol . . . . .	167 „ 169°	86,1	16°
Mesitylen . . . . .	160 „ 161°	84,75	16°

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 219 bis 228. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. Magie, JB. f. 1885, 84 und die dort angeführten Arbeiten von Quincke. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 135. — <sup>4)</sup> Chem. News 54, 306 (Ausz.). — <sup>5)</sup> Vgl. J. Traube: diesen JB., Analytische Chemie (Fuselöl im Alkohol).

Sabstanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Temperatur
Absoluter Alkohol . . .	—	71,5	—
{ 200 Tropfen Benzol . .	—	} 82,5	16°
{ 2     "     Alkohol .	—		
Schwefelkohlenstoff . .	—	64,9	15°
{ 200 Tropfen Benzol . .	—	} 82,7	15°
{ 5     "     CS <sub>2</sub> . . .	—		
{ 200 Tropfen Benzol . .	—	} 81,45	15°
{ 10     "     CS <sub>2</sub> . . .	—		
Petroleum . . . . .	79 bis 81°	71,8°	15°
{ 300 Tropfen Benzol . .	—	} 82,45°	15°
{ 10     "     Petroleum	—		
{ 300 Tropfen Benzol . .	—	} 83,1°	15°
{ 6     "     Petroleum	—		

Man ersieht aus Obigem, daß, falls reine Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, *p*-Xylol) vorliegen, man aus ihren Steighöhen keine analytischen Bestimmungen ableiten kann. Indefs lassen sich doch kleine Verunreinigungen des *Benzols*, wie sie im Handel häufig sind, mittelst dieser Methode entdecken.

Aus einer Arbeit von K. Noack<sup>1)</sup> über die *Fluidität* (reciproker Werth der *Reibung*, *Viscosität*, spec. *Zähigkeit*) von *Flüssigkeitsgemischen* ist Folgendes hervorzuheben: Untersucht wurden 13 Mischungen von Wasser und absolutem *Alkohol* verschiedener Concentration, und der dazu dienende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus zwei Kugelhöhen des fast möglichst gleichen Inhalts, die durch eine Capillare verbunden waren, durch welche das Flüssigkeitsgemisch von der einen Kugel zur anderen und umgekehrt getrieben wurde. Um dies zu ermöglichen, resp. um einen constanten Druck herzustellen, brachte Er an entsprechender Stelle und mit entsprechender Vorrichtung eine Mariotte'sche, mit Chlorzinklösung von 1,6 spec. Gewicht angefüllte Flasche an, durch deren Hebung resp. Senkung der verdünnte Alkohol hin-

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 289.

über und herüber gedrückt werden konnte. Den Druck bestimmte ein an einem Zwischengefäß (Woulff'sche Flasche) angebrachtes Manometer; die Kugeln standen in einer Wanne, die beliebig mit Eis gekühlt resp. mit Wasserdampf erwärmt wurde, innerhalb welcher (an der Capillare) auch das nöthige Thermometer sich befand. Zur Berechnung benutzte Er die von Meyer<sup>1)</sup> verbesserte Poiseuille'sche Formel<sup>2)</sup> für den inneren Reibungscoefficienten

in *absolutem* Maße:  $\eta = \frac{\pi \cdot \delta \cdot p \cdot d^4 \cdot z \cdot g}{2^7 \cdot l \cdot v}$ , in welcher  $p$  den

wirksamen Quecksilberdruck in Centimetern (unter dem der Ausfluß statthat),  $\delta$  das specifische Gewicht des Quecksilbers,  $d$  den Röhrendurchmesser,  $l$  die Röhrenlänge,  $v$  die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Cubikcentimetern,  $z$  die dazu erforderliche Zeit in Sekunden und  $g$  die Beschleunigung der Schwere (für Gießen, in welcher Stadt die Versuche angestellt wurden, = 981,05 cm) bedeuten. Der umgekehrte Werth von  $\eta$  ist die *Fluidität*; die Ausflußzeit  $t$  wurde an einem (mit Auslösung und Arretirung versehenen) Chronoskop gemessen. In der folgenden Tabelle sind für die Fluidität  $F$  die Constanten  $a, b, c$  gemäß der Interpolationsformel  $F = a + bt + ct^2$  angegeben; jede Versuchsreihe umfaßte das ganze Intervall von 0 bis 60° und zwar von 5 zu 5° (Siehe S. 107).

Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 bei 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. Alkohol findet man für *absoluten Alkohol* bei 0° die Fluidität:  $F = 56,0$ . Aus der Tabelle ersieht man, daß die Fluidität der Alkohol-Wasser-Gemische am kleinsten ist zwischen dem Gehalt von 35 und 50 Proc. an Alkohol, und zwar war diese Erscheinung (wie aus einer zweiten Tabelle des Originals hervorgeht) auch ziemlich unabhängig von der Temperatur; bei etwa 27° besitzen die Mischungen von 34,6 und 53,4 Proc. die gleiche Fluidität. Das Maximum der *Contraction* liegt gleichfalls unabhängig von den Temperaturänderungen bei einem Gehalt von 46 Proc. Alkohol<sup>3)</sup>, bei welcher das *Hydrat*  $C_2H_6O \cdot 3H_2O$ <sup>4)</sup> entsteht. Setzt man diesem mehr und mehr

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 2, 387; in den JB. nicht übergegangen. — <sup>2)</sup> JB. f. 1847 und 1848, 139. — <sup>3)</sup> Vgl. Mendelejeff, JB. f. 1869, 42 f. — <sup>4)</sup> Dasselbst.

Alkohol hinzu, so steigt die Fluidität der Mischung bis zu derjenigen des reinen Alkohols, während umgekehrt die 35procentigen Mischungen beim weiteren Verdünnen mit Wasser an Fluidität gewinnen.

Versuchsreihe	Proc. Alkohol	Spec. Gew. $d \frac{15}{15}$	$a$	$b$	$c$	Zahl der Versuche
1 ( <i>Wasser</i> )	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Derselbe <sup>1)</sup> hat in analoger Weise auch die *Fluidität* der *Essigsäure* verschiedener Concentration untersucht. Da der Apparat und die Methode die gleichen waren, wie oben für Alkohol angegeben, so brauchen hier nur folgende Tabellen reproducirt zu werden. Die erstere enthält die Coefficienten der Interpolationsformel von der Form:  $F = a + bt + ct^2$ .

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 666 bis 684.

Coefficienten der Interpolationsformel :

Procent- gehalt der Essigsäure	a	b	c	Procent- gehalt der Essigsäure	a	b	c
99,80	57,962	0,8734	0,008 579	74,77	19,443	0,6989	0,007 778
99,75	57,444	0,9427	0,006 890	69,85	19,643	0,7549	0,007 218
99,35	46,033	1,3040	0,002 402	64,85	20,097	0,8460	0,006 221
98,52	41,996	1,3725	— 0,000 295	44,85	25,179	1,0103	0,007 994
94,70	28,384	1,0790	0,004 052	29,90	31,098	1,1917	0,009 963
89,82	22,711	0,7208	0,009 042	14,82	40,436	1,5611	0,009 472
85,48	20,447	0,7362	0,007 197	0,00	55,557	2,0615	0,008 306
79,32	19,114	0,7053	0,007 749				

Hieraus läßt sich erkennen, daß der Verlauf der Fluidität einer Mischung von 98,52 Proc. proportional der Temperatur erfolgt, da der Einfluß des quadratischen Gliedes innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Beschränkt man sich auf zwei Glieder, so würde die Formel lauten müssen:  $F = 42,371 + 1,3498t$ . — Folgende Tabellen enthalten die berechneten Werthe der Fluidität bei verschiedener Concentration und Temperatur.

I.

Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten									
Tempe- ratur	0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,32	Tempe- ratur
0°	55,56	40,44	31,10	25,18	20,10	19,64	19,44	19,11	0°
5	66,07	48,48	37,31	30,43	24,48	23,60	23,13	22,83	5
10	77,00	56,99	44,01	36,08	29,18	27,91	27,21	26,94	10
15	88,35	65,98	51,22	42,13	34,19	32,59	31,68	31,44	15
20	100,10	75,45	58,92	48,58	39,50	37,63	36,52	36,22	20
25	112,29	85,39	67,12	55,43	45,13	43,03	41,78	41,59	25
30	124,88	95,80	75,82	62,68	51,07	48,79	47,41	47,25	30

## Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten

Tempe- ratur	0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,82	Tempe- ratur
35°	137,88	106,69	85,02	70,33	57,33	54,91	53,43	53,29	35°
40	151,31	118,04	94,72	78,38	63,89	61,39	59,84	59,72	40
45	165,14	129,87	104,91	86,83	70,76	68,23	66,64	66,54	45
50	179,40	142,18	115,60	95,68	77,95	75,43	73,83	73,75	50
55	194,07	154,95	126,80	104,93	85,44	83,00	81,41	81,34	55
60	209,15	168,20	138,48	114,58	93,25	90,92	89,38	89,33	60

## II.

## Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten

Tempe- ratur	85,48	89,82	94,70	98,52	99,35	99,75	99,80	Tempe- ratur
0°	20,45	22,71	23,28	42,00	46,04	57,44	57,96	0°
5	24,31	26,54	33,88	48,85	52,62	62,33	62,54	5
10	28,53	30,82	39,58	55,69	59,32	67,56	67,55	10
15	33,11	35,56	45,48	62,52	66,14	73,13	72,99	15
20	38,05	40,74	51,58	69,33	73,08	79,05	78,86	20
25	43,35	46,38	57,89	76,13	80,14	85,32	85,16	25
30	49,01	52,47	64,40	82,91	87,32	91,92	91,88	30
35	55,03	59,02	71,11	89,68	94,62	98,88	99,04	35
40	61,41	66,01	78,03	96,43	102,04	106,17	106,62	40
45	68,15	73,46	85,15	103,17	109,58	113,82	114,64	45
50	75,25	81,36	92,46	109,89	117,24	121,80	123,08	50
55	82,71	89,71	99,99	116,60	125,02	130,13	131,95	55
60	90,53	98,51	107,71	123,29	132,92	138,81	141,25	60

Den im Original gegebenen Curven zufolge liegt das Minimum der Fluidität bei einer Zusammensetzung, entsprechend einem Gehalt von 7 Proc. Essigsäure, demzufolge bei einer Säure der



Formel  $C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ : *Essigsäurehydrat*. Von hier an wächst die Fluidität mit steigender Concentration sehr rasch.

W. Alexejew<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Arbeiten über *Lösungen* übersichtlich und ausführlich in einem deutschen Journal veröffentlicht.

An einer sehr lesenswerthen Discussion über die *Natur der Lösung*<sup>3)</sup>, aus welcher im Uebrigen neue Daten nicht zu verzeichnen sind, betheiligten sich W. A. Tilden<sup>4)</sup> und S. U. Pickering<sup>5)</sup>. Auch von W. Ramsay und Sydney Young<sup>6)</sup> lieferten Beiträge zur obigen Frage in einem Aufsatz: Ueber die Natur der *Flüssigkeiten*, der einen Auszug nicht zulässt und in welchem namentlich ausgeführt wurde, daß die *Dichte* der gesättigten Dämpfe von Flüssigkeiten, wie *Alkohol*, *Methylalkohol* und *Aether* u. s. w. mit fallender Temperatur und fallendem Druck abnimmt, umgekehrt aber, wenn diese zunehmen, ebenfalls zunimmt; während dies für *Essigsäure* nur bei hohen Temperaturen gilt, da bei niederen Temperaturen im Gegentheil das Umgekehrte statthat. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten der Essigsäure und anderer Flüssigkeiten, abgesehen von den geläufigen Erklärungen durch Dissociation resp. Entstehung von Molekülverbindungen wurde nicht gegeben.

R. Broom<sup>7)</sup> untersuchte die Contraction beim Mischen gleicher Volumina einer gesättigten *Salzlösung* mit Wasser. Er fand, wenn er die angegebenen Theile wasserfreien Salzes in 100 Thln. Wasser löste und nunmehr mit einem gleichen Volum Wasser versetzte, folgende Contraktionen, die Er mit Hülfe einer Capillare, welche an einem weiten, für die Mischung dienenden Rohr safs, maß.

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 305 bis 338. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 80; f. 1883, 85, 123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — <sup>3)</sup> Siehe namentlich die Arbeiten von Nicol, JB. f. 1883, 89 bis 92; f. 1884, 112 bis 115, 124; f. 1885, 91 ff.; diesen JB. S. 112; sowie Alexejew, JB. f. 1882, 80; f. 1883, 85, 123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — <sup>4)</sup> Chem. News 54, 95 (Corresp.), 181. — <sup>5)</sup> Dasselbst 54, 215. — <sup>6)</sup> Dasselbst 54, 203. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 604.

Salze	Thle. wasser- freien Salzes	Contraction in Proc.	Salze	Thle. wasser- freien Salzes	Contraction in Proc.
Chlorkalium . . . .	31,97	0,325	Salpeters. Ammon . .	185	0,772
Schwefels. Kalium . .	10,1	0,082	Chlorcalcium . . . .	63,3	1,135
Salpeters. Kalium . .	20,77	0,144	Chlorbaryum . . . .	33,3	0,235
Kohlens. Kalium . .	88,72	2,682	Schwefels. Magnesium	30,5	0,677
Chlornatrium . . . .	35,75	0,490	Schwefels. Zink . . .	48,36	0,835
Schwefels. Natrium .	8,04	0,107	Schwefels. Eisen . .	19,9	0,327
Salpeters. Natrium .	84,3	0,975	Kalialaun . . . . .	4,99	0,033
Kohlens. Natrium . .	16,66	0,206	Schwefels. Kupfer . .	20,92	0,218
Chlorammonium . .	36,6	0,273	Salpeters. Blei . . .	48,3	0,228

*Ammoniak* gab keine Contraction, sondern eine Ausdehnung beim Mischen mit Wasser.

J. Setchénoff<sup>1)</sup> untersuchte die Vermehrung der Absorptionscoefficienten der *Kohlensäure* durch *Salzlösungen* nach Maßgabe ihrer Verdünnung. Bezeichnen  $\alpha$  und  $\beta$  die Absorptionscoefficienten der Gemische  $a \text{ Na Cl} + b \text{ H}_2 \text{ O}$  und  $a \text{ Na NO}_3 + b \text{ H}_2 \text{ O}$ , und wenn das Wasser des ersteren Gemisches durch die Natriumnitratlösung ersetzt wird, man also hat  $a \text{ Na Cl} + (a \text{ Na NO}_3 + b \text{ H}_2 \text{ O})$ , so verhält sich der Absorptionscoefficient  $\gamma$  dieses letzteren zu  $\alpha$ , wie  $\beta$  zu demjenigen des Wassers  $= k$ . Substituirt man ferner im dritten Gemisch dem Lösungsmittel eine Lösung von Chlornatrium in Wasser, so erhält man das Gemisch  $a \text{ Na Cl} + (a \text{ Na Cl} + b \text{ H}_2 \text{ O})$ , dessen Coefficient  $\delta$  den folgenden Gleichungen entspricht:  $\delta/\alpha = a/k$  und  $\delta = a^2/k$ . Hieraus folgt, daß für eine Reihe von Chlornatriumlösungen, deren Verdünnungsgrade unter einander wie 1:2:4 sind, der Absorptionscoefficient eines jeden Gliedes der Reihe erhalten wird durch Division des Quadrates des Coefficienten des vorhergehenden Gliedes durch den Coefficienten des Wassers, natürlich bei der Versuchstemperatur. Die Gültigkeit dieser Gesetzmäßig-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 821 (Corresp.).

keit wurde durch Untersuchung an gesättigten Lösungen von Natriumchlorid und -nitrat gezeigt für die Temperatur von 15,2°,

woraus die Gleichung  $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$  sich ergab (in welcher  $\alpha$  den Lösungskoeffizienten des Wassers bei der Versuchstemperatur und  $k$  die aus den Versuchen gefolgerte Constante bedeutet), die für die Curve gilt, die den Beziehungen des Volums zu denen des Wachstums der Absorptionscoefficienten, sowie anderen Absorptionsphänomenen der Gase durch Salzlösungen entspricht. — In einer zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> führte Er diese Curvengleichung noch für sehr grofse Verdünnungen weiter aus, worauf hier indess nicht näher eingegangen werden kann.

W. W. J. Nicol<sup>2)</sup> setzte Seine<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Sättigung von *Salzlösungen* fort. Er studirte nunmehr die Abhängigkeit des *Molekularvolums* eines Salzes von der Concentration (Wachsthum des Molekularvolums beim Wachsthum der Concentration) der Lösung und fand Er dafür eine Interpolationsformel von der Form  $MV = 1800 + n\alpha + n^2\beta + n^3\gamma$ , in welcher 1800 die Zahl für 100 Mol. H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Constanten bedeuten und  $n$  gleich der Anzahl der Salzmoeküle ist. Die untersuchten Salze waren: *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *salpetersaures Natrium*, *salpetersaures Kalium*, und fand Er für dieselben folgende Constanten: Na Cl:  $\alpha = 16,634$ ,  $\beta = 0,7711$ ,  $\gamma = 0,0351$ ; K Cl:  $\alpha = 27,103$ ,  $\beta = 0,738$ ,  $\gamma = 0,041$ ; Na NO<sub>3</sub>:  $\alpha = 28,3$ ,  $\beta = 0,65$ ,  $\gamma = 0,018$ ; K NO<sub>3</sub>:  $\alpha = 37,82$ ,  $\beta = 1,254$ ,  $\gamma = 0,114$ . Die hiernach berechneten stimmten mit den gefundenen Molekularvoluminis ziemlich überein, mit Ausnahme der gesättigten Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, welche Thatsache indess wenig zu bedeuten hat. Was die *Sättigung* insbesondere betrifft, so fand sich, dafs eine gesättigte Lösung eine solche war, in welcher  $n = \beta/2\gamma$  gesetzt werden konnte. — Hinsichtlich der Sättigung einer Lösung von Salzgemischen besprach Er eingehend die Rüdorff'schen<sup>4)</sup> Resultate.

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 825 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 70. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 112. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 101.

Ch. Tomlinson<sup>1)</sup> machte einige Bemerkungen zu den Arbeiten von W. W. J. Nicol<sup>2)</sup>, wesentlich betreffend die Definition der *übersättigten Salzlösungen*. Er erinnerte an einige bekannte ältere Daten, welche mit der Anschauung des Letzteren sich in Uebereinstimmung befinden.

Pagliani und Battelli<sup>3)</sup> haben den *Reibungscoefficienten*  $\eta = a/(1 + bt)$  für gashaltige Flüssigkeiten, nämlich *Lösungen* von *Ammoniak*, *Chlorwasserstoff*, *Schwefligsäure*, *Chlor* und *Kohlensäure* untersucht. Sie fanden 1) daß schon geringe Mengen von Gas den Coefficienten  $\eta$  merklich erhöhen; z. B. eine Lösung von  $\frac{1}{500}$  Thl. Kohlensäure in 1 Thl. Wasser um mehr als 4 Proc. 2)  $\eta$  wächst mit der Menge des gelösten Gases, indeß, wie die Versuche mit Ammoniak zeigten, bis zu einem Maximum für eine bestimmte Concentration. 3) Mit steigender Temperatur nimmt  $\eta$  ab, wie allgemein bei Flüssigkeiten beobachtet, während für die Gase selbst das Gegentheil stattfindet. 4) Je größer  $\eta$  für das Gas selbst ist, um so größer scheint auch die Vergrößerung des Reibungscoefficienten durch die Lösung zu sein; z. B. ergibt sich für 0° bei einer Lösung von etwa 5 Mol. Ammoniak auf 6 Mol. Wasser  $\eta = 0,01989$  und für eine viel verdünntere von *Chlorwasserstoffsäure* (2 Mol. HCl auf 6 Mol. Wasser)  $\eta = 0,03506$ <sup>4)</sup>. 5) Obschon sich, wie erwähnt, für Ammoniaklösungen mit wachsender Concentration ein Maximum für  $\eta$  zeigt, so findet dies doch nicht für Lösungen von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure statt; letztere zeigen indeß mit wachsender Concentration eine wachsende Dichte, während erstere an Dichte abnehmen, wenn die Concentration wächst. — Dieselben<sup>5)</sup> haben auch für folgende *Alkohol*-Lösungen den Reibungscoefficienten  $\eta$  bestimmt, nämlich für Lösungen von *Methyl*-, *Aethyl*-, *Propyl*-, *Isobutyl*- und *Amylalkohol*, wobei Sie constatirten, daß 1) der Reibungscoefficient mit dem Molekulargewicht und dem Siedepunkt wächst, jedoch nicht nach einer bestimmten Relation; 2) sich zwar ein Maximum

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 417. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 91. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 81. — <sup>4)</sup> Vgl. über die Reibungscoefficienten der Gase O. E. Meyer und F. Springmühl, JB. f. 1873, 16 f. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 221.

des Coefficienten für die Mischungen der Alkohole mit Wasser ergibt, allein ohne Beziehung zur molekularen Zusammensetzung; 3) scheint eine Beziehung zwischen  $\eta$  und der Dampfspannung der gemischten Flüssigkeiten zu bestehen, derart, daß der Reibungscoefficient der Mischung um so größer, je kleiner die Dampfspannung des mit dem zu untersuchenden Körper gemischten Flüssigkeitsbestandtheils ist.

E. Raoult<sup>1)</sup> beschäftigte sich mit der *Dampftension* von *Aether* oder Lösungen *organischer Verbindungen* in Aether. Zu den Versuchen diente Ihm eine Barometerröhre, die oben zu einer später zuzuschmelzenden Spitze ausgezogen (um jede Spur von Gas zu entfernen), 1 m hoch war und einen inneren Durchmesser von 1 cm besaß. In dieselbe kam der Aether oder die ätherische Lösung in einer Höhe von ungefähr 30 mm. Was den Einfluss der Temperatur betraf, so ergab es sich, daß zwischen 0 und 25° die Differenz der Dampftension zwischen einer ätherischen Lösung und Aether selbst proportional der Dampftension des letzteren war, derart, daß, wenn man mit  $f$  die Dampftension des Aethers und mit  $f'$  diejenige des Dampfes einer ätherischen Lösung der gleichen Temperatur bezeichnet, das Verhältniß  $\frac{f-f'}{f}$  unabhängig von der Temperatur ist. Für die *Concentration* ergab sich ferner, daß bei Lösungen von 1 bis 5 Mol. Substanz, gelöst in 5000 g Aether, die Differenz zwischen ihrer Dampftension und derjenigen des Aethers anscheinend proportional ist dem Gewicht der aufgelösten Substanz in einem bestimmten Gewicht des Lösungsmittels. Bezeichnet man deshalb mit  $M$  das Molekulargewicht einer bestimmten Verbindung und mit  $P$  das Gewicht derselben in 100 g Aether, so hat man  $\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{M}{P} = K$  und es repräsentirt in Folge dessen  $K$  die relative Differenz der Dampftension, welche 1 Mol. Substanz erzeugt, indem es sich in 100 g Aether auflöst. Diese Menge ist constant für jede Substanz und ist deshalb die *molekulare Spannungsverminderung* genannt worden.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1125.

Endlich studirte Er den Einfluß der chemischen Natur des gelösten Körpers, wobei es sich ergab, daß zwar die positive Spannungsverminderung (für Gramme Substanz) verschieden war, jedoch die molekulare Spannungsverminderung constant blieb. Dies zeigte Er für folgende Verbindungen:

Substanz in Aether gelöst	Molekulargewicht	Molekulare Spannungsverminderung
Perchloräthylen . . . . .	237	0,71
Terpen . . . . .	136	0,71
Salicylsäure-Methyläther . . .	152	0,71
Azocuminsäure-Methyläther . .	382	0,68
Cyansäure . . . . .	43	0,70
Benzoëssäure . . . . .	122	0,71
Trichloressigsäure . . . . .	163,5	0,71
Benzaldehyd . . . . .	106	0,72
Caprylalkohol . . . . .	130	0,73
Cyanamid . . . . .	42	0,74
Anilin . . . . .	93	0,71
Quecksilberäthyl . . . . .	258	0,69
Antimonchlorür . . . . .	228,5	0,67

Hieraus erhellt also, daß, wenn man 1 Mol. irgend einer Substanz in Aether auflöst, man die Dampftension des letzteren zwischen 0 und 25° für jede Temperatur um einen Werth von  $\pm 0,71$  vermindert.

G. W. A. Kahlbaum<sup>1)</sup> hat den Einfluß des atmosphärischen Druckwechsels auf den *Siedepunkt* von Verbindungen bei *Aethyläther* (specifisches Gewicht 0,720) untersucht. Als Thermometer verwendete Er ein in 0,1° getheiltes von Geissler, welches, zur Verhinderung etwaiger Aenderungen des Fixirpunktes, während der ganzen Dauer des Versuchs (4 Monate) auf der Temperatur

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3098.

des kochenden Aethers gehalten wurde. Demzufolge brachte Er stets nach dem Versuch das Thermometer mit Watte umhüllt wieder in das Glasrohr, das in einem Kolben mit Rückflusskühler stak, in welchem der Aethyläther kochte. Der Siedepunkt wurde derart genommen, daß aus einer 300 ccm fassenden Platinblase, in welche 150 ccm Substanz kamen, 50 ccm herausdestillirt wurden, wonach die Temperatur festgestellt wurde. In der folgenden Tabelle sind neben den Siedepunkten bei den vermerkten Drucken (anfangend bei 721 mm) die gefundenen Differenzen, und zwar auch für *Wasser*, nach den Untersuchungen von Broch<sup>1)</sup> angegeben.

Druck in mm	Wasser		Aethyläther	
	Temperatur	Verschiebung	Temperatur	Verschiebung
721	98,54°	0,15°	33,13°	0,17°
725	98,69°		33,30°	
726	98,73°		33,34°	
730	98,88°	0,15°	33,51°	0,17°
731	98,92°		33,55°	
735	99,07°		33,71°	
736	99,11°	0,15°	33,75°	0,14°
740	99,26°		33,89°	
741	99,30°		33,93°	
745	99,44°	0,14°	34,07°	0,14°
746	99,48°		34,10°	
750	99,63°		34,24°	

Hiernach darf man annehmen, daß die Siedepunkte des Wassers und des Aethers innerhalb der Schwankungsgrenzen des atmosphärischen Luftdrucks so gut wie parallel verlaufen. Da nun diese zwei Körper in ihren Siedepunkten um 70° Differenz zeigen, so darf man wohl annehmen, daß dasselbe auch für solche

<sup>1)</sup> In der JB. f. 1881, 42 erwähnten Abhandlung.

gilt, deren Siedepunkte um ebenso viel Grade oberhalb, als derjenige des Aethers unterhalb des Wassers liegen. Es würden also Verbindungen von den Siedepunkten 30 bis 180° ähnliche Verschiebungen bei wechselndem Luftdruck zeigen. Aus einer anderen Tabelle berechnete Er sodann diese Verschiebungen für die Drucke von 720 bis 780 mm, wonach  $0,1^\circ = 2,69 \text{ mm}$  und  $1 \text{ mm} = 0,037^\circ$  im Mittel entspräche <sup>1)</sup>.

Im Verlauf Seiner <sup>2)</sup> Untersuchungen über die innere *Reibung* (*Viscosität*) von *Flüssigkeiten* hat P. de Heen <sup>3)</sup> die Anwendbarkeit Seiner Formel für eine Reihe von anderen Substanzen gezeigt. Der Formel gab Er nunmehr den allgemeineren Ausdruck

$$\frac{F_0}{F_0 + (dF/d\pi)} = F_0^{\frac{1}{5,5}} \times C$$
, in welchem  $\frac{dF}{d\pi}$  die Veränderung des Reibungscoefficienten bezeichnet für eine Veränderung der Temperatur von 20°. Untersucht wurden: *Benzoësäure-Methyl-, -Aethyl-, -Butyl- und -Amyläther*, *Buttersäure-Methyl-, -Aethyl-, -Butyl-, und -Amyläther*, *Valeriansäure-Amyläther*, *Toluol* und *Xylol*. Zunächst stellte sich heraus, daß für verschiedene Flüssigkeiten von gleicher Temperatur der Werth  $dF/d\pi$  einzig von dem Werthe  $F_0$  abhängig war; sodann aber, daß zwei Flüssigkeiten, welche bei einer bestimmten Temperatur den gleichen Reibungscoefficienten besaßen, diesen doch nicht für eine andere bestimmte behielten, daß vielmehr der Reibungscoefficient beim Wachsthum der Temperatur gleichfalls sich vergrößerte und somit der Werth von  $dF/d\pi$  sich verringerte. Die Constante  $C$  betrug für die obigen Substanzen  $\pm 0,849$ , schwankte indess zwischen 0,814 (Xylol) und 0,894 (Benzoësäure-Butyläther). Für den Einfluß der Temperatur stellte Er nach den vorliegenden, von Ihm festgestellten Daten ferner die Gleichung auf 
$$\frac{F}{F + (dF/d\pi)} = F^{\frac{1}{n}} \times A$$
, in welcher die Werthe von  $n$  resp.  $A$  für folgende Körper folgende Mittelwerthe zeigten: Benzoësäure-Amyläther,

<sup>1)</sup> Vgl. Kopp, in der JB. f. 1885, 33 besprochenen Abhandlung. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1884, 107 f. — <sup>3)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 29.



$n = \pm 4,30$ ,  $A = 1/1,417$ ; Benzoësäure-Butyläther,  $n = \pm 4,01$ ,  $A = 1/1,462$ ; Benzoësäure-Aethyläther,  $n = \pm 4,05$ ,  $A = 1/1,445$ ; Valeriansäure-Amyläther,  $n = \pm 4,25$ ,  $A = 1/1,365$ ; Buttersäure-Methyläther,  $n = \pm 4,02$ ,  $A = 1/1,381$ ; Buttersäure-Aethyläther,  $n = \pm 4,03$ ,  $A = 1/1,381$ ; Buttersäure-Butyläther,  $n = \pm 4,13$ ,  $A = 1/1,349$ ; Buttersäure-Amyläther,  $n = \pm 4,02$ ,  $A = 1/1,381$  und Benzoësäure-Methyläther,  $n = \pm 4,04$ ,  $A = 1/1,445$ .

Die Arbeit von J. Traube<sup>1)</sup> über die innere *Reibungs-constante* und die *specifische Zähigkeit* organischer *Flüssigkeiten* und ihrer wässerigen *Lösungen* ist zum Theil, sofern sie die *Capillaritätsconstanten* von Hologenverbindungen u. s. w. betrifft, schon früher<sup>2)</sup> erschienen. Das noch nicht Besprochene ist außerdem in einem anderen Journal<sup>3)</sup> zu finden, welchem die folgenden Darstellungen wesentlich nachgehen, da die Resultate darin einfacher und übersichtlicher als wie in der ersteren Quelle enthalten sind. Die Steighöhen im capillaren Rohr wurden nunmehr für *Fettsäuren* und *Alkohole* der Fettreihe mit Hülfe des in der früheren Abhandlung<sup>4)</sup> beschriebenen *Apparats* ausgeführt. In der folgenden Tabelle bezeichnet  $r$  den mittleren Radius der Versuchsröhre,  $h$  die Steighöhe,  $\alpha^2$  die specifische Zähigkeit und  $\vartheta$  den capillaren Randwinkel. Bei den Versuchen zeigten sich selten Abweichungen von mehr als  $1/10$  bis  $1/5$  mm für den Werth der Steighöhen, so daß in den Constanten  $r \cdot h = \alpha^2 \cos \vartheta$  und  $(r \cdot h \cdot s)/2 = \alpha \cos \vartheta$  die zweite Decimale nur selten von den Fehlerquellen beeinflusst sein dürfte. Der Meniscus wurde mit  $r/3$  in Rechnung gebracht;  $s_{20}$  stellt endlich das auf Wasser von  $4^0$  bezogene specifische Gewicht der Lösung und  $T$  die Temperatur vor. Es fand sich:

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 871 bis 892. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 79 ff.; f. 1884, 55 f. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 292 bis 311, 515 bis 538. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 79; siehe auch Ber. 1886, 874.

## I. Alkohole.

## Methylalkohol.

$$r = 0,1731 \text{ mm}; T = 19^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,56	14,637
10	0,9802	66,35	11,485
20	0,9667	57,24	9,908
30	0,9520	50,80	8,793
40	0,9350	46,45	8,040
50	0,9164	43,55	7,539
60	0,8953	41,05	7,106
80	0,8477	37,16	6,432
100	0,7931	32,90	5,695

## Aethylalkohol.

$$r = 0,1731 \text{ mm}; T = 17,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,84	14,686
10	0,9822	57,25	9,910
20	0,9690	46,45	8,040
30	0,9544	40,30	6,976
40	0,9355	37,51	6,493
50	0,9143	36,06	6,242
60	0,8913	35,14	6,135
80	0,8424	34,53	5,977
100	0,7906	32,81	5,679

## Propylalkohol.

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 21^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,58	14,693
10	0,9840	42,01	7,129
30	0,9510	32,54	5,522
50	0,9141	33,06	5,610
70	0,8697	34,04	5,777
100	0,8051	35,03	5,945

## Isopropylalkohol.

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 21,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,45	14,671
10	0,9835	47,92	8,132
30	0,9574	33,05	5,609
50	—	31,93	5,419
—	—	—	—
100 (?)	0,8076	32,25	5,473

## Norm. Butylalkohol.

$$r = 0,1731 \text{ mm}; T = 18,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9955	51,52	8,918
4	0,9927	40,93	7,085
6	—	33,31	5,766

## Isobutylalkohol.

$$r = 0,1731 \text{ mm}; T = 18,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9949	51,55	8,923
4	0,9922	41,16	7,125
6	0,9895	34,71	6,008
8	0,9869	30,05	5,202
100	0,8029	32,98	5,709

*Isoamylalkohol.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 18,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta^1)$
0	0,9983	86,70	14,713
1	0,9967	47,90	8,129
2	0,9951	36,10	6,126
2,5	0,9946	33,55	5,693
100	0,8121	35,05	5,948

*II. Säuren.**Ameisensäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 19^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

*Essigsäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 20^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,50	14,679
10	1,0125	65,05	11,039
30	1,0379	50,82	8,624
50	1,0576	43,95	7,458
70	1,0689	38,65	6,559
77	1,0704	37,15	6,304
80	1,0705	36,50	6,194
99,6	1,0535	31,05	5,269

*Propionsäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 18^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

*Buttersäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 18^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,82	14,733
10	1,0036	36,75	6,236
30	1,0047	33,70	5,719
50	1,0008	33,95	5,761
100	0,9624	32,90	5,583

<sup>1)</sup> Im Original steht  $a^1 \cos \vartheta$  (?).

*Isobuttersäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 17,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	87,03	14,769
5	1,0006	46,62	7,911
10	1,0035	34,98	5,936
15	1,0039	33,53	5,690
20	1,0037	32,48	5,512
100	0,9519	31,48	5,342

*Isovaleriansäure.*

$$r = 0,1697 \text{ mm}; T = 19,5^{\circ}$$

Gew.-Proc.	$s_{20}$	$h_{\text{mm}}$	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,57	14,691
2	0,9987	45,55	7,730
4	0,9991	35,25	5,982
100	0,9318	32,50	5,515

Die vorliegenden Daten bestätigen hiernach die Gesetzmäßigkeiten, die Er bereits bei Seinen früheren Untersuchungen gefunden hatte<sup>1)</sup>. Für die Lösungen des Propyl- und Isopropylalkohols, wie für diejenigen des Isobutyl- und Isoamylalkohols namentlich ist zu bemerken, daß dieselben für bestimmte mittlere Concentrationen ein Minimum der Constante  $a^2 \cos \vartheta$  zeigen. — Er kam sodann eingehend zur Besprechung von *Tropfengrößen* und *Tropfengewichten* resp. von *Tropfenvolumen* und folgerte zunächst aus älteren Versuchen von Hagen<sup>2)</sup>, daß 1) das Gewicht des Tropfens mit der Zunahme der Abflusgeschwindigkeit wachse, 2) die GröÙe  $G/2r\pi$  (d. h. Quotient aus Tropfengewicht und Röhrenumfang) mit zunehmendem Röhrenradius abnehme und 3) der mittlere Werth dieser GröÙe 5,4688 mg betrage. Es ergab sich sodann in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen Hagen's, daß die Gleichung  $G/2r\pi = \alpha \cos \vartheta$  (*Capillaritäts-constante* s. oben) nicht erfüllt werde; vielmehr stellte es sich, nach den im Original ausführlich beschriebenen Prüfungen an den oben verzeichneten *Alkoholen* und *Fettsäuren* heraus, daß der Quotient  $G/2r\pi$  für diese Flüssigkeiten (in Röhren von 0,6 bis 0,8 mm innerem Durchmesser) kleiner als die Capillaritäts-constante  $\alpha \cos \vartheta$  war. Ferner folgerte Er aus den im Original mitgetheilten Tabellen, daß die *Tropfenvolumina* proportional den *Steighöhen* im capillaren Rohr waren, oder die *Tropfen-*

<sup>1)</sup> Vgl. namentlich JB. f. 1884, 55. — <sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. 1845, 78.

*gewichte* proportional den Producten aus Steighöhe und *specifischem Gewicht*. Ferner schloß Er aus der Beschaffenheit von Tropfen aus engeren und weiteren Röhren, resp. durch entsprechende Experimente, daß das Tropfengewicht das Gewicht derjenigen *Flüssigkeitsmenge* bezeichnet, welche von der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche des *Tropfenmeniscus* (Meniscus des Tropfens gleich Wandstück des Tropfens, bedingt durch das Segment, welches an der Ausflußröhre hängen bleibt) getragen werden kann. Dieses Tropfengewicht, resp. die *Capillaritäts-constante*, nimmt ab mit wachsender Krümmung der Bildungsfläche des Tropfens; die Abnahme erfolgt aber erst von einem bestimmten, für verschiedene Flüssigkeiten verschiedenen Grade der Krümmung an; für dieselben ist die Abnahme der Tropfengewichte nicht proportional der Zunahme der Krümmung, sondern sie scheint um so größer zu sein, je geringer die Capillaritätsconstante der *Flüssigkeit* ist. (Letztere Sätze werden namentlich durch Versuche an *Wasser* und verdünntem *Alkohol* erwiesen.) Nunmehr stellte Er Beobachtungen an, um das Größenverhältniß zwischen dem oben erwähnten Wandstück des Tropfens und letzterem allein  $= T_w/T_t$  zu erfahren und fand Er diesbezüglich die in folgenden (S. 123) Tabellen gegebenen Mittelwerthe dieses Ausdrucks für die obigen *Alkohole* und *Fettsäuren*, sowie *Wasser*, angestellt mit Röhren von äußerem Durchmesser 6,05 mm (*A*) und 4 mm (*B*).

Aus der Tabelle ergibt sich: 1) Das Größenverhältniß vom Wandstück zum Tropfen wächst mit wachsendem Röhrenradius. 2) Das Wandstück wächst im Verhältniß zum Tropfen allgemein mit wachsender Concentration der Lösung, d. h. mit abnehmender *Cohäsion* und es nehmen die Differenzen des Quotienten  $T_w/T_t$  mit wachsender Concentration ab. 3) Für Körper der gleichen Reihe wächst bei gleicher Concentration das Wandstück im Verhältniß zum Tropfen mit dem *Molekulargewicht* des gelösten Körpers, d. h. mit Abnahme der Cohäsion der Lösung. Aus der Tabelle wurde ferner die relative Größe des Randwinkels (für Wasser gleich eins) mittelst des Productes  $\frac{T_w}{T_t} \cdot \frac{h_r}{h_w} \cdot \frac{1}{0,376}$  be-

Mittelwerthe von  $\frac{T_w}{T_t}$  für Alkohole.

Gew.-Proc. d. wässerigen Lösung	Methyl- alkohol		Aethyl- alkohol		Propyl- alkohol		Isobutyl- alkohol		Isoamyl- alkohol	
	Röhre		Röhre		Röhre		Röhre		Röhre	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0(Wasser)	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235
1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,505	0,370
2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,578	0,413
4	—	—	—	—	—	—	0,579	0,398	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,622	0,509	—	—
10	—	—	—	—	0,518	0,361	—	—	—	—
20	0,487	0,296	0,519	0,349	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	0,563	0,404	—	—	—	—
40	0,514	0,369	0,565	0,426	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	0,563	0,485	—	—	—	—
60	0,557	0,393	0,579	0,413	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,568	0,401	0,615	0,373	—	—	—	—	—	—

Mittelwerthe von  $\frac{T_w}{T_t}$  für Säuren.

Gew.-Proc. der wässerigen Lösung	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure
	R ö h r e A				
0	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376
10	0,421	0,481	0,521	0,593	0,593
30	0,490	0,549	0,564	0,628	—
50	0,492	0,575	0,618	0,600	—
70	—	0,577	—	—	—
100	0,588	0,684	—	—	—

rechnet, in welchem letzteren  $h_r$  die Steighöhe für die betreffende Flüssigkeit und  $h_w$  diejenige für Wasser ist. Es zeigte sich dadurch, daß 1) das Volum des Wandstücks und der spitze Randwinkel ( $90 - \vartheta$ ), den die an das letzte Theilchen der krummen Oberfläche des Wandstücks gelegten Tangentialebenen mit der horizontalen Röhrenwand bilden, desgleichen der Randwinkel  $\vartheta$  in *capillaren* Röhren mit wachsender Concentration der *Lösung* abnehmen. 2) Nimmt für Körper einer *homologen* Reihe bei gleicher Concentration das Volum des Wandstücks und der spitze Randwinkel  $Q$  des *Tropfenmeniscus*, wie ferner der Meniscus in capillaren Röhren ab mit wachsendem *Molekulargewicht* des gelösten Körpers. Endlich führte Er aus, daß der Satz von Laplace, wonach die Steighöhen von Flüssigkeiten ihren Dichten proportional seien, nicht direct Gültigkeit habe, sondern daß man sagen müsse: Die *Steighöhen* verhalten sich wie die *Dichten*, multiplicirt mit dem Verhältniß des Cosinus der *Randwinkel* [welcher endlich ist<sup>1)</sup>]; resp. die *specifische Cohäsion*  $a^2$  wächst proportional der Dichte, oder die *Cohäsion*  $\alpha$  proportional dem Quadrate derselben. Demzufolge ist

$$\frac{h}{h_1} = \frac{s \cos \vartheta}{s_1 \cos \vartheta}; \quad \frac{a^2}{a_1^2} = \frac{s}{s_1}; \quad \frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{s^2}{s_1^2}.$$

Außerdem ist zu beachten, daß überall da, wo bisher die Zeichen  $a^2$  und  $\alpha$  gebraucht wurden, die Größen  $a^2 \cos \vartheta$  und  $\alpha \cos \vartheta$  zu setzen sind, welche nunmehr die specifische Cohäsion resp. die Cohäsion<sup>2)</sup> ausdrücken. Die wirklichen Cohäsionsgrößen  $a^2$  und  $\alpha$  sind bisher noch nicht berechnet.

In einer Abhandlung über die Gesetzmäßigkeiten für die *Ausdehnung der Flüssigkeiten* ging P. de Heen<sup>3)</sup> aus von den durch Ihn<sup>4)</sup> aufgestellten Regeln, wonach 1) für physikalisch und chemisch beständige Flüssigkeiten den gleichen Temperaturerhöhungen auch gleiche Ausdehnungsarbeiten zukommen; sowie

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 81 f.; vgl. auch Quincke, JB. f. 1877, 81 f. —

<sup>2)</sup> Quincke, JB. f. 1877, 85 f.; Schiff, JB. f. 1884, 101. — <sup>3)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 545. — <sup>4)</sup> Dieser JB.: Thermochemie, aus Belg. Acad. Bull. [3] 11, 165.

2) die *Moleküle* sich umgekehrt der  $n$ ten Potenz der Entfernung anziehen. Ueber die Richtigkeit der ersteren Regel müßte die specifische Wärme der Flüssigkeiten entscheiden, welche hiernach constant und unabhängig von der Temperatur sein müßte<sup>1)</sup>. Beide Regeln sind auf einander angewiesen und es darf daher die GröÙe  $n$ , falls die Regel 1) richtig ist, keinen veränderlichen Werth besitzen, weder bei gleichen noch auch bei verschiedenen Substanzen. Wurden nun aber die Werthe der Ausdehnungscoefficienten  $\frac{dV}{dt} = \alpha V^{\frac{n}{3}}$  der früher<sup>2)</sup> gegebenen Formel berechnet, so zeigte es sich, daß  $n$  einen im Allgemeinen zu großen Werth repräsentirte, wenn verschiedene Flüssigkeiten zum Vergleich kamen, indess einen mit der Rechnung ziemlich übereinstimmenden, wenn die gleiche Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen untersucht wurde. Dies geschah für *Amylwasserstoff*, *Schwefelsäure-Aethyläther* und *Chloroform*; wobei sich ergab, daß die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von  $dV/dt$  sehr gering waren, wie folgende Tabelle lehrt<sup>3)</sup>:

Substanz	$m = \frac{n}{3}$	$t$	$V$ unter $m$	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{dV}{dt}$ berechnet
Amylwasserstoff .	3,681	0	1,00000	0,001468	"
		40	1,06487	0,001833	0,001852
		60	1,10487	0,002121	0,002120
		80	1,15012	0,002479	0,002456
		100	1,20417	0,002908	0,002908

<sup>1)</sup> Vgl. dagegen Hirn, JB. f. 1867, 55. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 65 f., wo Z. 3 v. u. zu lesen ist, statt = das Zeichen + und Z. 2 v. u. statt  $V^{\frac{n}{3}}$  die Potenz  $V^3$ . — <sup>3)</sup> Vgl. auch für die Volumänderung von Flüssigkeiten Jouk, JB. f. 1884, 64.



Substanz	$m = \frac{n}{g}$	$t$	$V$ unter $m$	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{dV}{dt}$ berechnet
Schwefelsäure- Aethyläther . .	3,300	0	1,00000	0,001520	"
		40	1,06505	0,001805	0,001871
		60	1,10475	0,002141	0,002111
		80	1,15035	0,002431	0,002412
		100	1,20250	0,002794	0,002794
Chloroform . . .	2,850	0	1,00000	0,001190	"
		40	1,02465	0,001277	0,001275
		60	1,05115	0,001376	0,001372
		80	1,07980	0,001485	0,001480
		100	1,11065	0,001605	0,001605

G. P. Grimaldi<sup>1)</sup> hat die Abhängigkeit der *Wärmeausdehnung* von *Flüssigkeiten* vom Druck zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, und zwar zunächst am *Aethyläther* zwischen den Temperaturen 0 bis 105°, sowie den Drucken bis circa 30 atm. Der dazu dienende *Apparat* ist in der unten bezeichneten Quelle eingehend beschrieben. Aus den hiermit gewonnenen Resultaten sind durch Interpolation die Volumänderungen berechnet, welche einer Temperaturänderung um 10 Grade bei den Drucken 1, 9, 17 und 25 m Quecksilber entsprechen; die hieraus wiederum berechneten mittleren Ausdehnungscoefficienten sind in folgender Tabelle niedergelegt:

<sup>1)</sup> Ann. Phys., Beibl. 10, 473; vgl. JB. f. 1885, 129 f.

*Aethyläther.*

Temperatur	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten bei einem Druck von			
	1 m	9 m	17 m	25 m
10°	0,001575	0,001538	0,001500	0,001475
20	0,001580	0,001552	0,001528	0,001505
30	0,001617	0,001592	0,001566	0,001537
40	—	0,001626	0,001601	0,001575
50	—	0,001683	0,001657	0,001630
60	—	0,001746	0,001718	0,001684
70	—	0,001812	0,001779	0,001744
80	—	0,001879	0,001842	0,001804
90	—	0,001951	0,001911	0,001874
100	—	0,002025	0,001983	0,001942

Hieraus schloß Er vor Allem, daß der *Ausdehnungs-* resp. der *Compressibilitätscoefficient* bei Aether unabhängig vom Druck, mithin die Compression unter verschiedenen Drucken proportional der Temperatur sei. Diese Unabhängigkeit des Einflusses der Temperaturänderungen auf die Aenderungen durch Druck wurde schon früher <sup>1)</sup> constatirt. Die Abhängigkeit des Compressibilitätscoefficienten  $\beta$  von der Temperatur ist durch die folgenden Zahlen gegeben:

Temperatur	Compressibilitätscoefficient $\beta$	Temperatur	Compressibilitätscoefficient $\beta$
0°	0,000207	50°	0,000356
10	232	60	407
20	258	70	462
30	286	80	517
40	316	90	574
		100	632

<sup>1)</sup> Jamin, Amaury und Descamps, JB. f. 1868, 9 f.

Diese Zahlen stimmen mit den von Avenarius<sup>1)</sup> gegebenen ziemlich überein; aus der Unabhängigkeit des Compressibilitäts-coefficienten vom Druck folgt ferner, daß der *Aethyläther* bei hohen Drucken ein Dichtemaximum hat und zwar bei Temperaturen, welche sich mit dem Drucke ändern. — Er fand endlich allgemein, daß die von Avenarius<sup>1)</sup> für die *Ausdehnung* der Körper unter kritischem Drucke abgeleitete Formel:  $v = a + b \log (t_0 - t)$ , in welcher  $v$  das Volum,  $t$  die Temperatur,  $t_0$  die kritische Temperatur und  $a$  wie  $b$  Constanten bedeuten, mit gleicher Annäherung auch bei anderen Drucken gilt, sobald man nämlich bei den verschiedenen Drucken auch verschiedene numerische Werthe annimmt. Andere in Betracht kommende Gleichungen, wie die von van der Waals<sup>2)</sup>:  $(p + a/v^2) \cdot (v - b) = RT$ , in welcher  $a/v^2$  der Ausdruck der Cohäsion,  $T$  die absolute Temperatur,  $a$ ,  $b$  und  $R$  Constanten sind; sowie von Mendelejeff<sup>3)</sup>:  $V_t = V_0 / (1 - kt)$ , worin  $k$  = dem „Modulus der Ausdehnung“ ist, sind gar nicht, resp. nur bedingungsweise (für niedere Temperaturen und niedere Drucke) zulässig.

A. Bartoli und E. Stracciati<sup>4)</sup> machten kritische Bemerkungen über die Formel von Mendelejeff<sup>5)</sup> bezüglich der Ausdehnung von *Flüssigkeiten* sowie über die Angaben von Thorpe und Rücker<sup>6)</sup>, betreffend die Beziehungen zwischen der *kritischen Temperatur* und der *Wärmeausdehnung*. Sie fanden, daß die Mendelejeff'sche Formel, sowie die Angabe des Letzteren völlig ungenau bei Temperaturen seien, die oberhalb des Siedepunktes der Körper liegen. Da, wo die Mendelejeff'sche Formel  $V = \frac{1}{1 - kt}$  anwendbar ist, ist der Modulus der Ausdehnung  $x$  der Formel  $V_T = \frac{1}{1 - xT}$  ( $T$  = der absoluten Temperatur) für die verschiedenen Flüssigkeiten der absoluten *kritischen Temperatur* umgekehrt proportional.

E. H. Amagat<sup>7)</sup> construirte zur Erwirkung einer starken *Compressibilität* von *Flüssigkeiten*<sup>8)</sup> einen *Apparat (Druckpumpe)*,

<sup>1)</sup> In der JB. f. 1878, 69 besprochenen Abhandlung. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 61 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 98 f. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 98 f. — <sup>6)</sup> Daselbst, 199. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 103, 429. — <sup>8)</sup> JB. f. 1877, 70.

der im Original näher beschrieben ist und mittelst welchem Er im Stande war, einen Druck bis über 3000 atm. im Piëzometer auszuführen. Die Versuche betrafen zunächst nur *Wasser* und *Aethyläther*; Er fand folgende Daten:

Wasser von 17,6°		Aethyläther bei 17,4°	
Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts- coefficient	Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts- coefficient
1 und 262	0,0000429	1 und 154	0,000156
262 „ 805	0,0000379	154 „ 487	0,000107
805 „ 1334	0,0000332	487 „ 870	0,000083
1334 „ 1784	0,0000302	870 „ 1243	0,000063
1784 „ 2202	0,0000276	1243 „ 1623	0,000051
2202 „ 2590	0,0000257	1623 „ 2002	0,000045
2590 „ 2981	0,0000238	„ „ „	„

Bei 3000 atm. reducirte sich das Volum des Wassers auf  $\frac{1}{10}$  und sein Compressibilitätscoefficient sinkt bis etwa zur Hälfte. Obschon dies in der Tabelle nicht angegeben ist, so wurde doch der Aether nicht minder wie das Wasser bis auf 3000 atm. comprimirt.

Aus einer größeren Abhandlung von M. C. Röntgen und J. Schneider<sup>1)</sup> über *Compressibilität* und *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten* ist Folgendes hervorzuheben: Als wirkliche Compressibilität bezeichneten Sie den Werth  $-\frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}$ , in welchem  $v$  das Volum und  $\Delta v$  die bei constanter Temperatur durch die Druckänderung  $\Delta p$  erzeugte Volumänderung der Flüssigkeit bedeutet; es wurde indess der Schwierigkeit der Methode halber diese Compressibilität nicht bestimmt, sondern vielmehr die scheinbare, d. h. relative Werthe derselben. Sei nämlich  $\gamma_1$  die Compressibilität des Materials, aus welchem das Piëzometer gefertigt ist,  $\gamma_2$  diejenige des Wassers und  $\gamma_3$  die

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 165 bis 213.

einer Lösung, sämtliche Gröfsen bei der Temperatur von  $18^{\circ}$  gemessen, so kann der Werth  $c = \frac{\gamma_3 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$  bestimmt werden, welcher das relative Verhältniß darstellt. Die hierfür dienende Methode, welche im Original ausführlich beschrieben wurde, kann hier nicht erörtert werden, ebensowenig die Berechnung des obigen Verhältnisses, und sollen nur die Resultate kurz erwähnt werden, welche für folgende Körper sich ergaben: *Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Schwefelsäure, Jodammonium; salpetersaures Ammon, Bromammonium, Chlorammonium, Ammoniumhydroxyd, schwefelsaures Ammon; Jodlithium, salpetersaures Lithium, Bromlithium, Chlorkalium, Lithiumhydroxyd, schwefelsaures Lithium; Jodkalium, salpetersaures Kalium, Bromkalium, Chlorkalium, Kaliumhydroxyd, schwefelsaures Kalium, schwefligsaures Kalium; Jodnatrium, salpetersaures Natrium, Bromnatrium, Chlornatrium, Natriumhydroxyd, schwefelsaures und kohlen-saures Natrium.* Folgende Tabelle giebt die Werthe von  $c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)$ ; wobei noch zu bemerken ist, daß die 1500- resp. 700-molekuligen Lösungen die Anzahl der in 1g Wasser gelösten Moleküle ( $n$ ) Substanz nach der Formel  $n = \frac{1000000}{m} \cdot \frac{p}{100 - p}$  angeben, in welcher letzteren  $m$  das Molekulargewicht und  $p$  den Procentgehalt der (käuflich bezogenen) Lösung bedeutet.

Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

a) Der 1500-molekuligen Lösungen.

	H	NH <sub>4</sub>	Li	K	Na
J	—	0,910	0,888	0,869	0,863
NO <sub>3</sub>	0,958	0,918	0,870	0,863	0,853
Br	0,960	0,900	0,869	0,862	0,851
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,837
OH	1,000	0,972	0,793	0,777	0,770
SO <sub>4</sub>	0,920	0,741	0,655	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	0,638	0,631

## b) Der 700-molekuligen Lösungen.

	H	NH <sub>4</sub>	Li	K	Na
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO <sub>3</sub>	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO <sub>4</sub>	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO <sub>2</sub>	—	—	—	0,798	0,797

Aus diesen Werthen geht hervor, daß die *Compressibilität* von *Lösungen* in naher Beziehung steht zu der Zusammensetzung der gelösten Substanz. Ersetzt man das Säureradical der untersuchten *Salze* durch ein anderes, so wird dadurch die Compressibilität in einem Betrage geändert, der nur wenig von der Natur des basischen Radicals abhängt. Danach scheint es, als ob die einzelnen (positiven oder negativen) Bestandtheile des gelösten Körpers und nicht die Verbindung selbst, in welcher diese vorkommen, den hauptsächlichsten Einfluß auf die Compressibilität der Lösung haben. In der That läßt sich, conform dieser Anschauung, ungefähr die Compressibilität berechnen, wenn der specifische Einfluß des betreffenden (negativen oder positiven) Bestandtheils der Substanz bekannt ist. Indefs ist die Compressibilität einer Salzlösung etwas kleiner, als das arithmetische Mittel aus den Compressibilitäten der gleich concentrirten Lösungen von Säure und Base. Ausnahmen von dieser Regel sind indes genugsam zu verzeichnen. — Bezüglich der *Oberflächenspannung* (der Capillarconstante  $\alpha$ ) wurde das derselben proportionale Product aus Steighöhe und Dichte  $= h \cdot d$  untersucht und sind die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle mit den relativen und zwar molekularen Compressibilitäten zusammengestellt, welche letztere in oben angedeuteter Weise berechnet wurden:

Tabelle der relativen molekulären Compressibilität und der Oberflächenspannung.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relative mol. Compr.	Product $h \cdot d$	relative mol. Compr.	Product $h \cdot d$
HNO <sub>3</sub>	0,990	110,60	0,980	109,75
HBr	0,986	110,83	0,972	110,40
HCl	0,976	111,12	0,954	110,88
HOH	1,000	111,45	1,000	111,45
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,984	111,55	0,942	112,49
NH <sub>4</sub> J	0,979	112,25	0,960	113,14
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,976	112,60	0,953	113,86
NH <sub>4</sub> Br	0,973	112,89	0,951	114,33
NH <sub>4</sub> Cl	0,961	113,06	0,933	114,48
NH <sub>4</sub> OH	1,010	108,66	1,009	106,81
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,887	113,99	0,808	116,91
LiJ	0,955	112,27	0,918	113,23
LiNO <sub>3</sub>	0,945	112,81	0,893	114,22
LiBr	0,943	112,89	0,887	114,43
LiCl	0,933	113,20	0,868	115,01
LiOH	0,888	113,27	0,782	115,21
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,827	114,23	0,682	117,61
KJ	0,954	112,46	0,913	113,58
KNO <sub>3</sub>	0,948	112,61	0,901	113,92
KBr	0,947	112,78	0,894	114,68
KCl	0,931	113,18	0,872	114,79
KOH	0,884	113,45	0,779	115,54
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(0,828)	(114,09)	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,813	115,44	0,669	118,23
NaJ	0,939	112,55	0,892	113,84
NaNO <sub>3</sub>	0,934	112,88	0,878	114,25
NaBr	0,932	113,01	0,870	114,73
NaCl	0,922	113,20	0,849	115,05
NaOH	0,875	113,41	0,761	115,87
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,817	114,14	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,801	115,55	0,644	117,54

Aus der Tabelle wird eine Beziehung zwischen molekularer *Compressibilität* und *Oberflächenspannung* in dem Sinne erkannt, daß innerhalb jeder Gruppe der Flüssigkeit mit der kleineren molekularen Compressibilität die grössere Oberflächenspannung zukommt. Ausnahmen bilden namentlich das Wasser und die Lösung von Natriumcarbonat; dagegen bestätigen besonders die Schwefelsäure-Lösungen die Regel.

G. van der Mensbrugghe<sup>1)</sup> hat in Fortsetzung Seiner früheren<sup>2)</sup> Untersuchungen nunmehr eingehend über die Unbeständigkeit des *Gleichgewichts* der Oberfläche von *Flüssigkeiten* gearbeitet, worin Er zum Schlusse kam, daß eine freie flüssige Masse, die an der Oberfläche sich auswickelt, als ein Aggregat von *Molekülen* zu betrachten ist, welche schwingende Bewegungen ausführen und deren mittlere Entfernungen sich von der Oberfläche aus vermindern bis zu einer Tiefe, gleich dem Radius der Wirkungssphäre der molekularen *Anziehung*. Diese Anschauung ist in voller Uebereinstimmung mit derjenigen von Clausius über die Natur der Flüssigkeiten. — In einer zweiten Abhandlung<sup>3)</sup> über den gleichen Gegenstand zog Er aus der vorstehenden Definition des Zustandes der Oberfläche einer Flüssigkeit verschiedene Folgerungen, z. B. die der *Oberflächenspannung* als einer reellen Kraft, worauf indess an diesem Orte nicht näher eingegangen werden kann.

W. F. Magie<sup>4)</sup> hat Seine<sup>5)</sup> Untersuchungen über die *Oberflächenspannungen* von *Flüssigkeiten* fortgesetzt resp. ergänzt.

A. W. Reinold und A. W. Rücker<sup>6)</sup> brachten einen Aufsatz über die „Beziehungen zwischen Dicke und *Oberflächentension* flüssiger Häutchen“, in welchem auch der Radius der *molekularen Anziehung* besprochen wurde, worauf indess hier nicht näher eingegangen werden kann.

Eine Arbeit von K. Fuchs<sup>7)</sup> über den *Randwinkel* einander berührender *Flüssigkeiten* gehört fast ausschließlich in das Gebiet

---

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 341 bis 355. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 106. — <sup>3)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 12, 623 bis 643. — <sup>4)</sup> Sill. Am. J. [3] 31, 189. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 84; wo der Name Magie zu corrigiren ist in Magie. — <sup>6)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 441. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 140.



der theoretischen Mechanik. Er vertrat darin die Ansicht, daß die *Moleküle* im Inneren einer Flüssigkeit sämtlich gesättigt (gebunden?), während die an der Oberflächenhaut liegenden ausnahmslos ungesättigt (nicht völlig gebunden?) seien, indem derjenige Theil der Attractionssphäre, der über die Oberfläche hinausragt, keine Flüssigkeitsmoleküle enthält. Wenn also die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert wird, so werden Binnenmoleküle in Grenzhautmoleküle, d. h. gesättigte in ungesättigte, verwandelt.

Aus einer Abhandlung von D. Mendelejeff<sup>1)</sup> über die nach den Veränderungen des *specifischen Gewichts* beurtheilte chemische Verbindung (Association) der *Schwefelsäure* mit Wasser, die im Auszuge kaum wiederzugeben ist, sei Folgendes hervorgehoben. Eine neue, in Gemeinschaft mit W. Pawlow und Tischtschenko ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts bei 0° (verglichen mit Wasser von 4°) im luftleeren Raume ergab das in der untenstehenden Tabelle enthaltene Resultat, in welcher Tabelle *s* das specifische Gewicht und *m* die Anzahl der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbundenen Wassermoleküle vorstellt.

<i>m</i> = 400	<i>s</i> = 1,0099	<i>m</i> = 12,5	<i>s</i> = 1,2345	<i>m</i> = 1	<i>s</i> = 1,7943
200	1,0192	10	1,2760	0,5	1,8435
100	1,0372	5	1,4314	0	1,8528
50	1,0716	2,5	1,6102	— 0,2	1,9075
25	1,1336	2	1,6655	— 0,4	1,9793

Die Veränderung des specifischen Gewichts *s* mit der Temperatur wurde nach früheren Beobachtungen wesentlich von Kremers und Marignac<sup>2)</sup> bestimmt und dafür der Ausdehnungsmodulus *k*, entsprechend der Gleichung  $s = s_0 (1 - kt)$  in Rechnung gebracht. Innerhalb enger Grenzen jedoch (20°) mußte die Bedeutung von *k* nach der Formel  $k = ds / (s_0 dt)$  berechnet werden, da beim Wasser *k* mit der Temperatur stark zunimmt, bei

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 379 bis 389. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 105.

der concentrirten Schwefelsäure dagegen abnimmt. Das Resultat enthält die folgende Tabelle, in welcher  $k$  mit  $-10\,000$  multiplicirt ist.

$m\text{H}_2\text{O}$	— $10\,000\ k$ bei $t^\circ$				
	$t = 10^\circ$	$30^\circ$	$50^\circ$	$70^\circ$	$90^\circ$
Wasser	0,85	3,0	4,5	5,8	6,6
$m = 100$	2,25	3,8	4,7	5,7	6,3
25	4,76	5,0	5,3	5,6	6,0
12,5	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7
6	5,6	5,6	5,4	5,3	5,2
2	5,8	5,6	5,4	5,3	5,2
1	6,2	6,0	5,8	5,7	5,5
0	5,61	5,3	—	—	—

Aus diesen Thatsachen eine einfache Formel für die Beziehungen des specifischen Gewichts der Schwefelsäure zu ihrem molekularen Wassergehalt abzuleiten, ist man nicht im Stande, und zwar nach Mendelejeff deshalb nicht, weil bei der Bildung ihrer Lösungen nicht nur einfache *Molekülverbindungen* entstehen, sondern, etwa durch gleichzeitige Zersetzung, zugleich andere Schwefelverbindungen als die Schwefelsäure, oder auch eine *Dissociation* stattfindet, welche (wie bei der Salmiaklösung) erst später wieder ausgeglichen wird. Ein derartig verwickelter Process läßt natürlich eine algebraische Verallgemeinerung nicht zu, namentlich aber dann nicht, wenn es sich ergibt, daß die entstehenden atomistischen oder Molekülverbindungen (letztere von Wasser und Schwefelsäure) eine abweichende Volumgröße zeigen. Nach der im Original gegebenen Zeichnung (eine Löslichkeitscurve darstellend) sowie auch der obigen Tabelle treten nun bei der Bestimmung des *Ausdehnungsmodulus*  $k$  drei besondere Zusammensetzungen hervor, und zwar 1) die etwa 30procentige Lösung, für welche  $k$  bei allen Temperaturen constant ist; 2) die

etwa 85procentige Lösung, bei welcher  $k$  das Maximum erreicht; und 3) die Lösung mit 100 Proc., die das Maximum giebt. Die erstere Lösung entspricht der Zusammensetzung  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$  ( $m = 12,5$ ), die zweite dem *Dihydrat*  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; die dritte dem *Mono-hydrat*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dem Körper  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kommt nach Kohlrausch<sup>1)</sup> zudem ein relatives, dem einfachen Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein absolutes Minimum des *elektrischen Leitungsvermögens* zu. Ferner ergab sich, daß, wenn  $p$  die Gewichtsprocente,  $s$  das specifische Gewicht der Lösung und  $s_0$  dasjenige von Wasser bezeichnet, der Ausdruck  $p/(s - s_0)$  nicht (wie bei Salzen gewöhnlich der Fall ist) mit der Veränderung von  $p$  eine regelmäßige Veränderung erleidet; jedoch lassen sich bei der graphischen Darstellung dieses Abhängigkeitsverhältnisses besondere Eigenthümlichkeiten vermerken. Diese bestehen darin, daß die Verbindungen der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$  [ $p/(s - s_0) = 138,4$ ],  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [ $p/(s - s_0) = 106,35$ ] und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [ $p/(s - s_0) = 117,25$ ] durch besondere Curvenpunkte scharf hervortreten. Aehnlich ist es mit den Werthen des Differentialquotienten  $ds/dp$ , nach welchen wieder die Verbindungen  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$  ( $ds/dp = 0,0072$ ) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $ds/dp > 0,0140$ ), sodann aber das *Trihydrat*  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $ds/dp = 0,0120$ ) durch Curvenunterbrechungen sich bemerkbar machten. Endlich untersuchte Er die *Contraction* der Schwefelsäure-Lösungen, welche früher von Ure (1822), Bineau<sup>2)</sup> und Anderen geprüft worden war. Bezeichnet man mit  $q$  die Contraction für 100 Thle. Säure ( $q = \frac{p}{s_1} + \frac{100 - p}{s_0} - \frac{100}{s}$ , in welcher Gleichung  $s$  das specifische Gewicht einer Lösung bedeutet, die  $p$  Procente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom specifischen Gewicht  $s$ , und  $100 - p$  Procente Wasser vom specifischen Gewicht  $s_0$  enthält) und mit  $C$  die Contraction auf 100 Vol. ( $C = qs$ ) der entsprechenden Lösung, so erhält man die Werthe der letzteren (für 0°), wie in folgender Tabelle niedergelegt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 116. — <sup>2)</sup> JB. f. 1847 und 1848, 371.

$C =$	8,80	9,83	10,24	10,50	10,44	9,97
$m =$	5	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	2	$1\frac{3}{7}$	$1\frac{1}{9}$
$p =$	52,13	62,02	68,53	73,13	79,22	83,05
$s =$	1,4314	1,5370	1,6102	1,6655	1,7382	1,7802

Bei 100° erhält man für gleiche Werthe von  $m$  und  $p$  ( $s_0 = 0,95854$ ,  $s_1 = 1,7557$ ) folgende von  $C$ :

$$C = 7,89 \quad 9,00 \quad 9,53 \quad 9,80 \quad 9,60 \quad 8,99$$

Hieraus ist zu ersehen, daß die größte Contraction dem Trihydrat  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  entspricht; die Lage dieses Punktes verändert sich zwischen 0 und 400° nicht, obwohl die absolute Gröfse von  $C$  allerdings eine erhebliche Aenderung (z. B. von 0 bis 100°) erfährt. — Obschon obigen Untersuchungen zufolge bei der *Schwefelsäure* wesentlich die *Hydrate*  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $2H_2SO_4 \cdot 25H_2O$  und endlich  $H_2SO_4 \cdot 100H_2O$  zu Tage treten, so liegt nach Mendelejeff doch kein Grund vor, in anderen als den dieser Zusammensetzung entsprechenden Lösungen der Schwefelsäure lediglich Moleküle dieser Art anzunehmen; vielmehr ist wahrscheinlich in jeglicher Lösung eine Association verschiedener Moleküle vorhanden, zumal es eine bekannte Thatsache ist, daß aus dem Hydrat  $H_2SO_4$  sich das Anhydrid  $SO_3$  ausscheiden kann.

In einer Fortsetzung der obigen Untersuchungen hat D. Mendelejeff<sup>1)</sup> auch die *Wärmetönung* als Kennzeichen der Verbindung der *Schwefelsäure* mit Wasser näher untersucht, indem Er sich hauptsächlich dabei der Daten von Thomsen<sup>2)</sup> bediente. Er fand, daß, wenn man die Zusammensetzung der Lösung durch  $H_2SO_4 \cdot mH_2O$  bezeichnet und durch  $R$  die entsprechende Wärmetönung bei Verdoppelung der Wassermenge, man erhält:

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 400. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 127 f.

$m =$	1	3	5	7	9	19	39
$R_1 =$	6379	4738	3690	3127	2690	1304	389 cal.
$m =$	59	79	99	119	199	399	799
$R_1 =$	236	193	174	202	207	248	328 cal.

In dieser Reihe betrifft das Minimum der Wärmetönung eine Säure der ungefähren Formel  $H_2SO_4 \cdot 100 H_2O$ , während das Maximum in der Formel  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  sich äußert. — Was ferner den Zusammenhang der Wärmetönung mit der *Contraction* betraf, so fand Er, daß erstere sich in analoger Weise wie letztere mit der Zusammensetzung der Lösung ändert. Dies zeigt folgende Tabelle, in welcher  $m$  gleich der Anzahl der zum Monohydrat  $H_2SO_4$  hinzutretenden Moleküle Wasser;  $M$  das entsprechende Molekulargewicht;  $p$  den Procentgehalt an  $H_2SO_4$ ;  $R$  die Anzahl der  $M$  (in Gewichtstheilen) entsprechenden Calorien, mithin  $R/M$  diejenige Anzahl der Calorien, welche auf 1 Thl. der Lösung kommen;  $Q$  die auf 100 Vol. Lösung gehende Anzahl Calorien;  $s$  das specifische Gewicht (im leeren Raum) bei  $18^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ ;  $V$  das specifische Volum  $= M/\delta$ ;  $r$  die Contraction auf  $M$  Theile;  $r \cdot 100/M$  die Contraction auf 100 Thle. Lösung;  $C$  die Contraction auf 100 Vol. Lösung;  $c$  die Wärmecapacität der Lösung bei 16 bis  $20^\circ$  nach Marignac<sup>1)</sup>; endlich  $T$  die Zunahme der Temperatur bei der Bildung der Lösung  $H_2SO_4 \cdot m H_2O$  bedeuten. Aus dieser Tabelle sind zwei, im Original abgebildete Curven entworfen, welche sowohl den Verlauf der Calorien  $Q$  als auch denjenigen der Contraction  $C$  zeigen:

<sup>1)</sup> JB. f. 1870, 105.

$n$	$M$	$p$ Proc.	$R$	$\frac{R}{M}$	$Q$	$s$	$V$	$r$	$\frac{r \cdot 100}{M}$	$C$	$c$	$T = \frac{R}{cM}$ Grad
Wasser	18	0	—	0	0	0,9986	18,02	—	0	0	1,000	0
400	7298	1,34	17 314	2,37	239	1,0083	7238	25,1	0,34	0,35	0,988	2,4
200	3698	2,65	17 066	4,61	469	1,0166	3638	20,5	0,55	0,56	0,975	4,7
100	1898	5,16	16 859	8,88	918	1,0331	1837	18,6	0,98	1,01	0,954	9,3
49	980	10,00	16 684	17,02	1 816	1,0665	918,9	17,7	1,81	1,93	0,914	18,6
31	656	14,94	16 502	25,16	2 772	1,1020	595,28	16,79	2,56	2,82	0,876	28,7
19	440	22,27	16 256	36,95	4 276	1,1572	380,23	15,66	3,57	4,15	0,821	45,0
15	368	26,63	15 867	43,12	5 138	1,1916	308,83	14,96	4,07	4,85	0,792	54,4
9	260	37,69	14 952	57,51	7 387	1,2845	204,41	13,24	5,09	6,54	0,701	82,1
7	224	43,75	14 257	63,65	8 522	1,3389	167,26	12,34	5,51	7,37	0,646	98,5
5	188	52,13	13 108	69,73	9 879	1,4169	132,69	10,86	5,78	8,19	0,576	121
3	152	64,48	11 137	73,27	11 334	1,5469	98,262	9,245	6,09	9,41	0,500	146
2	138	73,14	9 418	70,28	11 584	1,6481	81,306	8,177	6,10	10,06	0,470	149
1	116	84,48	6 379	54,99	9 757	1,7742	65,383	6,076	5,24	9,29	0,432	127
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	100	—	0	0	1,8340	53,435	—	0	0	0,331	0

Die Werthe von  $T$  sind, weil sie sich auf Temperaturen von 16 bis 20° beziehen, grösser als in Wirklichkeit, da die specifischen Wärmen der Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur zunehmen<sup>1)</sup>. Das Maximum für  $Q$  und  $C$  entspricht dem *Schwefelsäuretrihydrat*, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; woraus indess füglich nicht gefolgert werden kann, daß in sämtlichen Lösungen von Schwefelsäure nur oder doch wesentlich das Trihydrat vorhanden wäre.

Ch. Blarez<sup>2)</sup> hat von Neuem<sup>3)</sup> die Sättigungscapacität der *Phosphorsäure* zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht, behufs Bestimmung der absoluten *Acidität* der *Flüssigkeiten* des *Organismus*. Indem Er als Indicatoren *Phenolphthalein*, *Cochenille* oder *Helianthin* verwendete, fand Er mit Baryt, Strontian und Kalkwasser, daß die Basicität der *Phosphorsäure*

<sup>1)</sup> Siehe JB. f. 1870, 88 (Pfaundler) und 105 (Marignac). —

<sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 264. — <sup>3)</sup> Berthelot und Longuinine, JB. f. 1875, 69.

über drei hinausgehe. Zur Operation schüttelte Er die verdünnte Säure von bestimmtem Gehalt in einer grossen Flasche mit einem bestimmten Volum nitrirten starken *Kalkwassers* im Ueberschuss, liess danach die Gesamtmasse in einem grossen Gefäss über gebranntem Kalk sich absetzen, goß hiervon ab, filtrirte sodann unter Abschlufs der Luft und bestimmte den überschüssigen Kalk im ablaufenden Filtrat. Das Mittel der so erhaltenen Daten ergab das Resultat, daß sich in obiger Art eine (unlösliche) Verbindung bilden kann von annähernd der Formel  $P_2O_5(CaO)_{3,6}$ , welche stark basische Eigenschaften besitzt und durch Wasser (Auswaschen) in ein weniger basisches Product sich dissociirt von der Formel  $P_2O_5(CaO)_{3,3}$ . Man kann daher sagen, daß die absolute Basicität der Phosphorsäure zu bestimmen unmöglich ist, da diese Basicität nichts Absolutes besitzt, indem die Säure den Umständen gemäß gegen die Basen wirkt. Und da die Phosphorsäure wie die Phosphate einen integrierenden Bestandtheil des Organismus ausmachen, so ist es unmöglich, die absolute Acidität der thierischen Flüssigkeiten zu bestimmen, wenigstens nicht derjenigen des empfangenden Körpers. — Aehnliche Resultate wie mit Kalk wurden auch mit Strontian und Baryt erhalten; das zumeist basische *Baryumsalz* besaß annähernd die Zusammensetzung  $P_2O_5(BaO)_{3,45}$ ; ein anderes  $P_2O_5(BaO)_{3,2}$ ; letzteres entsteht durch Auswaschen des ersteren in obiger Art (bis zur Neutralität der Waschwässer).

Th. Thomsen<sup>1)</sup> versuchte auf Grundlage der Kenntnifs des specifischen *Drehungsvermögens* der entsprechenden Substanzen und in Fortsetzung Seiner früheren<sup>2)</sup> Untersuchungen zu entscheiden, ob die Existenz von *Doppelsalzen* oder *sauren Salzen* in wässerigen *Lösungen* angenommen werden könne, oder ob nicht vielmehr solche Körper beim Auflösen in ihre Componenten, resp. Säure und neutrales Salz zerfallen. Wird nämlich angenommen, dass jene Verbindungen wirklich in wässriger Lösung bestehen, so darf gefolgert werden, daß das Drehungsvermögen derselben abweichend sei von der Summe desselben

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 74 bis 91. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 87.

für die einzelnen Bestandtheile, welche letztere aber sich zeigen würde, wenn die Doppel- und sauren Salze sich beim Auflösen zersetzten. Aus früheren Untersuchungen von Landolt<sup>1)</sup> geht nun bereits hervor, daß das molekulare Drehungsvermögen  $(m)_D$  der sauren weinsauren Salze gleich der Summe desjenigen der Weinsäure und ihrer entsprechenden neutralen Salze war. Die neuen Untersuchungen von Thomsen betrafen nunmehr das neutrale *weinsaure Natrium* und zwar sowohl das krystallisirte ( $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ) als das wasserfreie (für welches die Daten aus ersterem berechnet wurden), ferner das *saure* Salz und das *weinsaure Kalium-Natrium*, sowie endlich das weinsaure Natrium in Gegenwart von salpetersaurem Natrium. Das neutrale Natriumsalz wurde durch Fällern mit Alkohol aus der Lösung völlig gereinigt. Für dieses giebt die folgende Tabelle die entsprechenden Daten;  $d$  bedeutet das specifische Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ ,  $C = P \cdot d$  die „Concentration“, d. h. die Anzahl von Grammen in 100 ccm Flüssigkeit,  $\alpha_D$  die abgelesene Drehung (für die Röhrenlänge von 200 mm),  $(\alpha)_D$  das specifische Drehungsvermögen für das krystallisirte Salz und  $(m)_D$  die Molekularrotation  $= \frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$ , in welcher Gleichung  $m$  = dem Molekulargewicht ist.

Weinsaures Natrium,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nr.	$d$	$C = P \cdot d$	$\alpha_D$	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
15° 1	1,2395	45,59	22,10°	24,25°	55,77°	—	—
4	1,1135	20,50	10,47	25,54	58,74	—	—
6	1,0550	9,71	5,05	26,01	59,83	—	—
7	1,0170	3,11	1,63	26,19	60,23	—	—

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 172 f.



Nr.	$d$	$C = P \cdot d$	$\alpha_D$	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
20° 1	1,2375	45,51	22,10°	24,28°	55,84°	55,85°	÷ 0,01°
2	1,2065	38,90	19,18	24,66	56,71	56,76	÷ 0,05
3	1,1400	25,87	13,11	25,34	58,29	58,37	÷ 0,08
4	1,1115	20,46	10,49	25,63	58,95	58,95	0
5	1,0805	14,69	7,59	25,82	59,39	59,52	÷ 0,13
6	1,0535	9,69	5,05	26,06	59,94	59,94	0
7	1,0160	3,11	1,64	26,35	60,60	60,40	+ 0,20
25° 1	1,2355	45,43	22,15	24,38	56,07	—	—
4	1,1095	20,42	10,52	25,76	59,25	—	—
6	1,0520	9,68	5,09	26,28	60,44	—	—
7	1,0150	3,11	1,64	26,31	60,52	—	—

Die berechneten Werthe ergaben sich nach der Gleichung  $(m)_D = 60,56 \div 0,04647 P \div 0,002216 P^2$ , welche wiederum aus den Resultaten der Versuche 1, 4 und 6 bei 20° erhielten. Aus diesen ging im Uebrigen hervor, daß, entgegen den Anschauungen von Landolt<sup>1)</sup>, allerdings die Concentration von bedeutendem Einfluß auf das Drehungsvermögen des Salzes ist; die Temperatur ist es weniger. Für folgende Temperaturen ergaben sich noch folgende Gleichungen zur Berechnung des molekularen Drehungsvermögens: für 15°  $(m)_D = 60,75 \div 0,08314 P \div 0,001418 P^2$ ; für 25°  $(m)_D = 61,35 \div 0,08478 P \div 0,001594 P^2$ ; für 30°  $(m)_D = 60,20 \div 0,06087 P \div 0,005198 P^2$ . Mit steigender Verdünnung wächst also das molekulare Drehungsvermögen des Salzes. Die Versuche der Bestimmung des Drehungsvermögens vom weinsauren Natrium + Salpeter sollten wesentlich entscheiden, ob man annehmen dürfe, daß jenes mit seinem Krystallwassergehalt sich in Lösung befinde, zumal besondere Experimente mit Erhitzen zeigten, daß das Krystallwasser hierdurch nur schwierig zu entfernen war. Es ergab sich, daß (bei 20°) selbst in Gegenwart des wasserfreien Salpeters angenommen werden müsse, es sei das *weinsaure Natrium* als *Hydrat* in Lösung, da nach der obigen Interpolationsformel  $(m)_D$  für 20° die berechnete

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1873, 173.

Wassermenge gleich der angewendeten (aus der Concentration  $C = P \cdot d$  hervorgehend) war und somit diejenige des Hydratwassers sich nicht hinzuaddirt hatte. — Die in folgender Tabelle mit *saurem weinsaurem Natrium* niedergelegten Versuche ergaben, daß beim Auflösen eine Spaltung desselben in Säure und neutrales Salz *nicht vollständig* stattfindet.

Saures weinsaures Natrium,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$P$	$d$	$C = P \cdot d$	$\alpha_D$	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$ mol. Rot. f. P. Proc. Weinsäure	$(m'')_D$ mol. Rot. f. P. Proc. kryst. Tartrat	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$	
15°	7,62	1,0400	7,93	3,46°	21,85°	41,52°	20,11°	60,03°	40,07°
	6,35	1,0325	6,55	2,82	21,56	40,96	20,41	60,16	40,28
20°	8,89	1,0450	9,28	4,06°	21,84°	41,51°	20,53°	59,97°	40,25°
	7,62	1,0390	7,92	3,46	21,88	41,57	20,82	60,08	40,45
	6,35	1,0310	6,55	2,86	21,84	41,51	21,13	60,18	40,65
25°	10,16	1,0510	10,68	4,73°	22,12°	42,03°	20,89°	60,33°	40,61°
	8,89	1,0435	9,27	4,05	21,85	41,52	21,17	60,47	40,82
	7,62	1,0375	7,90	3,49	22,10	41,98	21,45	60,61	41,03
	6,35	1,0300	6,54	2,85	21,77	41,37	21,73	60,75	41,24
30°	12,70	1,0630	13,50	6,06°	22,47°	42,69°	20,95°	60,13°	40,54°
	10,16	1,0490	10,65	4,73	22,19	42,16	21,50	60,28	40,89
	8,89	1,0420	9,26	4,09	22,07	41,94	21,77	60,33	41,05
	7,62	1,0360	7,89	3,52	22,29	42,34	22,04	60,36	41,20
	6,35	1,0290	6,54	2,86	21,88	41,58	22,32	60,38	41,35

Die berechneten Werthe ergeben sich zwar sämmtlich kleiner als die gefundenen, obschon einige diesen sehr nahe kommen. Sie variiren indess mit der Concentration und der Temperatur, und da die Abweichungen bei den concentrirtesten Lösungen für gleiche Temperaturen am größten sind, mit steigender Verdünnung aber gegen 0 convergiren, so kann man sagen, daß das saure weinsaure Natrium erst bei unendlicher Verdünnung vollständig in normales Salz und Säure zerfällt, während bei wachsender Abnahme der Concentration allerdings wachsende

Zersetzung eintritt. Analog verhält sich das *saure äpfelsaure Kalium*, wie die Berechnungen nach den Untersuchungen von Schneider<sup>1)</sup> lehrten. — Auch für das Drehungsvermögen des *weinsauren Kaliums* stellte Er die nöthigen Versuche an und construirte eine entsprechende Tabelle, welche zeigte, daß zwar wie beim Natriumsalz die *Concentration* der Lösung auf die Rotation bedeutenden Einfluss besitzt, indeß in dem Sinne, daß dieselbe mit steigender Verdünnung abnimmt. Für die Temperaturen 15°, 20° und 25° ergab sich das molekulare Drehungsvermögen folgenden Gleichungen gemäß: 15°  $(m)_D = 62,28 + 0,2091 P \div 0,001467 P^2$ ; 20°  $(m)_D = 62,42 + 0,2405 P \div 0,002449 P^2$  und 25°  $(m)_D = 62,97 + 0,2149 P \div 0,002240 P^2$ . Gegenüber endlich dem sauren weinsauren Natrium erschien das *weinsaure Kalium-Natrium* als ein selbst in starken Lösungen sehr leicht in seine Componenten zersetzbares Salz, so daß, wie nachstehende Tabelle lehrt, in der That das Drehungsvermögen des Doppelsalzes als die Hälfte der Summe desselben für das Natrium- + Kaliumsalz erschien.

$p$ $C_4H_6O_6$		$Na_2$ $(m)_D$	$K_2$ $(m)_D$	Mittelwerth	$NaK$ $(m)_D$	Differenz
15°	24,06	55,77°	67,92°	61,84°	61,56°	0,28°
	18,05	57,36	66,88	62,12	61,87	0,25
	12,00	58,74	65,58	62,16	62,13	0,03
	6,00	59,83	64,05	61,94	61,89	0,05
20°	24,00	55,84	67,90	61,87	61,59	0,28
	18,05	57,58	67,15	62,37	61,98	0,39
	12,00	58,95	65,97	62,46	62,52	÷ 0,06
	6,00	59,94	64,40	62,17	61,99	0,18
25°	24,00	56,07	67,80	61,93	61,76	0,17
	18,05	57,78	67,16	62,47	62,05	0,42
	12,00	59,25	66,13	62,69	62,58	0,11
	6,00	60,44	64,74	62,59	61,87	0,72

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 142.

W. Müller-Erzbach<sup>1)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Dissociation wasserhaltiger *Salze* die *Constitution* derselben nach ihrer *Dampfspannung* bei gewöhnlicher Temperatur erörtert. *Chlorcalcium* mit 5 bis 6 Mol. Wasser besitzt bei 16° die relative Spannung 0,12, mit 3 bis 4 Mol. diejenige von 0,08, mit 2 Mol. von 0,012, mit 1 Mol. endlich eine nicht mehr wahrzunehmende Dissociationsspannung. In Folge dessen könnte die Formel des wasserhaltigen Chlorcalciums ausgedrückt werden durch  $[(\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Spannung der gesättigten *Lösung* des Salzes betrug 0,34 bei 16°, so daß dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur dann aufhören muß zu zerfließen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 Proc. beträgt, was selten vorkommen dürfte. Die Verwitterung des krystallisirten Salzes ist nur in einer Atmosphäre von weniger als 12 Proc. Feuchtigkeit möglich. *Chlormagnesium* zeigte (zwischen 12 und 22°) beim Gehalt von 6 Mol. Wasser eine relative Spannung von 0,012 bis 0,016, mit 2 Mol. eine solche von 0,0013, während diejenige der gesättigten Lösung 0,27 betrug. Demgemäfs wäre seine Formel  $(\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Chlorcobalt* läßt bei 12 bis 14° 4 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,20 verdunsten, wonach die Dissociation eine minimale wird; man hätte demnach hierfür die Formel  $(\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Von *Bromnatrium* entweicht bei der gleichen Temperatur sämtliches Wasser mit der relativen Spannung 0,26; wonach seine gebräuchliche Formel  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [oder nach Müller-Erzbach  $(\text{NaBr})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] die richtige wäre. *Manganchlorür* verliert bei 16 bis 17° die Hälfte seines Wassers mit der relativen Spannung 0,18; die andern beiden Moleküle, wie schon von Anderen gefunden, nicht gleichmäfsig, sondern das eine davon bei 121°, das letztere bei 150°. Man hätte also zu formuliren  $[(\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; die gesättigte Salzlösung hat bei 9° die relative Spannung 0,50. *Chlorbaryum* endlich giebt zwischen 12 und 14° das erste Molekül Wasser mit der Spannung 0,005, das zweite mit derjenigen von 0,03 ab; woraus die Formel  $(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich ergeben würde.

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 623; Ber. 1886, 127. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 213.

Seine gesättigte Lösung zeigte die relative Spannung von 0,89 bei 19°.

Derselbe <sup>1)</sup> hat für andere *Salze* die obigen Untersuchungen ergänzt. *Salpetersaures Calcium*,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , verliert die 4 Mol. Wasser gleichmäßig mit der relativen Dampfspannung 0,06 bis 0,07; weshalb die obige Formel als richtig gesetzt werden kann. Hingegen läßt sich aus demselben durch Hinstellen seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure ein weißes *Salz* der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abscheiden, von dessen Wassermolekülen eines mit der relativen Spannung 0,10 bis 0,11, die beiden anderen mit einer solchen von 0,04 entweichen. Dieser Körper würde daher dem Ausdruck  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  gemäß zu betrachten sein. *Salpetersaures Strontium*,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , verhielt sich dem obigen Calciumsalz völlig analog; seine relative Dampfspannung betrug 0,61 bei 12,4°; hierfür darf also auch die übliche Formel gelten. Dagegen muß *salpetersaures Zink* dem Schema  $[(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gemäß constituirt gelten, da es 2 Mol. Wasser zunächst und zwar mit der relativen Dampfspannung 0,18 bei 16,1°, dann das dritte Molekül mit der Spannung 0,025 abspaltete; hiernach wurde diese unmerklich. *Baryumhydroxyd* verliert zunächst 1 Mol. Wasser mit der Tension 0,88 bis 0,92, sodann 5 mit der Spannung 0,18 bis 0,22, das siebente mit 0,10 bis 0,12, wonach noch 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  beim Oxyd verblieb. Daher würde für dasselbe die Constitutionsformel  $[(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aufzustellen sein. *Strontiumhydroxyd* verhält sich anders, da es 1 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,73 bei 17,6°, sechs mit 0,27 bei 18,5° abgibt, während das letztere bei der Verbindung verbleibt; wonach seine nähere Constitution durch die Gruppierung  $[(\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu formuliren wäre.

Sp. U. Pickering <sup>2)</sup> gelangte in einem Aufsätze über *Krystallisations-* und *Constitutionswasser*, welcher wesentlich nur bekannte Daten enthält, zu folgenden (im Original zu 10 aneinander gereihten) Schlussbetrachtungen. 1) Die Anschauung, daß die

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2874. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 411 bis 432.

*Sulfate* (*schwefelsaures Magnesium*) ein oder zwei Moleküle Constitutionswasser enthalten, findet durch deren Bildungsweise, Zusammensetzung und chemisches Verhalten keine Bestätigung. 2) Ob ein gegebenes *Salz* ein wirkliches neutrales oder basisches Salz ist, hängt von der Natur des in ihm enthaltenen Metalles ab. Diejenigen *Metalle*, welche am leichtesten den Wasserstoff der Säure vertreten (*Alkalimetalle*) haben die geringste Neigung zur Bildung basischer Salze. 3) Die thermochemischen Untersuchungen der *Wärmebindung* oder -entbindung bei der Bildung von niederen oder höheren *Hydraten* oder auch die *specifische Wärme* der letzteren giebt keine bestimmten Anhaltspunkte, zu entscheiden, ob die Wassermoleküle eines Salzes sämtlich gleichmäÙig gebunden sind oder nicht. 4) Obschon die Experimente erweisen, daß in den festen Hydraten des *Magnesiumsulfats* das *Volum* des Wassers bei den niederen geringer als in den höheren ist, so ist der Unterschied doch so gering, daß sich für das Volum eines jeden Hydrats keine bestimmte Zahl angeben läßt; ein Molekül Wasser dieses Salzes unterscheidet sich zwar (wie auch aus dem sonstigen Verhalten des Salzes hervorgeht) darin deutlich von den übrigen, aber daraus läßt sich noch nicht bestimmt folgern, daß dieses Wasser sogenanntes Constitutionswasser vorstelle. 5) Es ist daher kein Grund vorhanden, die Wassermoleküle eines hydratischen Salzes allgemein nicht sämtlich in gleicher Art an das Salz-molekül gebunden sich zu denken; umgekehrt läßt sich aber auch für eine sogenannte „symmetrische“ Constitution von hydratischen Salzen kein strikter Beweis erbringen.

W. W. J. Nicol<sup>1)</sup> behandelte in drei Aufsätzen, von denen der eine eine Polemik gegen Sp. U. Pickering<sup>2)</sup> enthält, die Frage, ob ein mit Wasser krystallisirendes *Salz* beim Auflösen in diesem sein *Krystallisationswasser* zurückhält oder nicht. Er schloß aus Thomsen's<sup>3)</sup> Untersuchungen über die

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 53, 191; Chem. Soc. J. 49, 690; auch Monit. scientif. [3] 16, 1137; vgl. dessen Arbeiten über Salzlösungen, JB. f. 1883, 89; f. 1884, 112; f. 1885, 91. — <sup>2)</sup> Oben S. 146 f. — <sup>3)</sup> Siehe dessen „thermochemische Untersuchungen“, besprochen JB. f. 1885, 181 ff.

gleiche Neutralisationswärme löslicher Basen und Säuren mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure mit Recht, daß in *Lösung* ein *Salzhydrat* nicht bestehen kann, da einige der so geformten Salze mit Wasser, andere ohne dieses krystallisiren. Daß ein mit Hydratwasser versehenes Salz sich mit Wärmeabsorption, ein wasserfreies gewöhnlich mit Wärmeentbindung sich in Wasser löst, ist für die Frage nicht entscheidend, weil in diesem Proceß eine Aenderung des thermischen Vorgangs stattfindet, beruhend auf dem Uebergang des Wassers vom festen zum flüssigen Zustande. Im Uebrigen ist nicht die geringste Beziehung beobachtet zwischen der Hydratationswärme und der Anzahl der Wassermoleküle in einem Hydrat. — Was ferner die volumchemischen Vorgänge betrifft, so zeigen dieselben gleichfalls an, daß zwar die verschiedenen Arten von Salzen resp. die mit verschiedenen Säuren gebildeten Salze unter sich verschiedene Molekularvolum besitzen, nicht aber, daß analoge Salze mit verschiedenem Hydratwasser bestimmte Verschiedenheiten zeigen. Die Salze des *Kaliums* mit verschiedenen Säuren besitzen gegenüber den gleichen des *Natriums* eine gleiche Differenz des *Molekularvolums* von 10,4, obschon dieselben bekanntlich mit sehr verschiedenen Mengen Hydratwasser krystallisiren. Lediglich das Constitutionswasser übt darauf eine Wirkung aus<sup>1)</sup>.

Miss E. M. Farrer und Sp. U. Pickering<sup>2)</sup> haben im Anschluß an die Arbeit des Letzteren<sup>3)</sup> über *Krystallisationswasser* die Hydratisirung von *Salzen* an einem Beispiel: *Manganchlorür*  $\text{Mn Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , näher beleuchtet. Wird dieses Salz auf 100° in trockener Luft erhitzt, so verliert es nur 3 Mol. Wasser und erst bei der Temperatur von 200 bis 230° entweicht das 4. Molekül, das heißt nicht glatt. Denn es fand sich vielmehr, daß das nunmehr analysirte Salz in der That noch 2,5 Proc. Wasser enthielt und daß statt des letzten Restes hiervon aus dem Körper Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure sich aus dem Molekül abgespalten hatte, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Manganoxydul. Es gelang in analoger Weise nicht, aus dem Doppelsalz:

1) Pickering, S. 146 f. — 2) Chem. News 53, 279. 3) Oben S. 146 f.



**Manganchlorür-Chlorammonium**,  $\text{Mn Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ , welches Sie aus den Componenten bereiteten, das Krystallisationswasser durch Erhitzen zu entfernen; denn selbst bei  $100^\circ$  entwich neben Wasser schon Chlorammonium und nach längerem Erhitzen auf  $200^\circ$  hatte sich das letztere vollständig, nicht aber sämmtliches Wasser verflüchtigt, so daß etwa 4 Proc. des Salzes oxydirt waren. Bei anderen Salzen, nicht nur Chloriden, sondern Phosphaten, Ferrocyaniden, Nitraten u. s. w. constatirten Sie ein gleiches Verhalten, so daß das sogenannte Krystallisationswasser allgemein nicht durch einfaches Erwärmen auszutreiben wäre. — Die oben erwähnte Oxydation des Mangans zu Chlorür unter Verlust von Chlor als Salzsäure schreibt Er *nicht direct* einer Wirkung des Krystallisationswassers auf das Chlorür zu, sondern Er meint, daß das Wasser selbst (obschon nicht Constitutionswasser) ein integrierender (structurmäßiger?) Bestandtheil des Salzes sei und als solches beim Abspalten die Reaction gegen das Chlor leiste: offenbar eine *contradictio in adjecto*, da unseren herrschenden Ideen zufolge Krystallisationswasser, wenn es structurmäßig gebunden sein soll, eben Constitutionswasser wäre, mithin in der Verbindung  $\text{Mn Cl}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}$  das *Mangan* sechswerthig fungiren müßte (F.).

E. J. Maumené<sup>1)</sup> fand, daß die Verbindungsfähigkeit von Wasser mit *Salzen* keineswegs, wie allgemein angenommen, nach molekularen Verhältnissen vor sich gehe, und zwar zeigte Er dies für *Alaun*<sup>2)</sup>, den Er nicht nach der Formel  $\text{Al K (SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$ , sondern vielmehr (im Mittel aus 5 Analysen)  $\text{Al K (SO}_4)_2 \cdot 14,36 \text{H}_2 \text{O}$  zusammengesetzt fand. Dies galt sowohl für octaëdrischen als auch cubischen Alaun. — Hierzu bemerkten Sp. U. Pickering und P. G. Sanford<sup>3)</sup>, daß die Erklärung für diese scheinbare Anomalie in der Thatsache zu suchen sei, daß Alaun (wie bekanntlich auch eine Reihe anderer Salze) mechanisch Wasser einschliesse, welches durch sorgfältiges Trocknen zu entfernen sei. — Wogegen Maumené<sup>4)</sup> die Resultate Seiner Untersuchungen

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 261. — <sup>2)</sup> Siehe auch diesen JB. anorganische Chemie. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 277. — <sup>4)</sup> Dasselbst, 323.



aufrecht hielt und z. B. auch die Existenz des *Kalihydrats* der Formel  $(\text{K O})_9 (\text{H O})_{47}$  <sup>1)</sup>, resp. des Natronhydrats,  $(\text{Na O})_9 (\text{H O})_{23}$ , behauptete <sup>2)</sup>. Dafs Salze bei 100° etwas Wasser occludiren können, gab Er zu, aber nicht mehr bei einer Temperatur von 200°.

P. Marguerite - Delacharlonny <sup>3)</sup> hat constatirt, dafs *anorganische*, in Wasser lösliche Substanzen, als *Schwefelsäure*, *Natron*, *Eisenoxydsulfat* und *Natriumcarbonat*, aus diesem nicht nur bei Siedehitze, sondern auch zwischen 65 und 70°, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur merklich verdampfen. Auf 1000 ccm Wasser enthielt die Lösung der Schwefelsäure 500 ccm Säure von 66°, diejenige des Natrons 500 g geschmolzenes Hydrat, die des Natriumcarbonats 500 g krystallisirtes Salz, die des Eisensulfats 25° (?25 Proc.). Auf das Untersuchungsgefäß wurde ein umgekehrter Trichter gesetzt, auf dessen Rohrende beziehungsweise Lackmus- und Helianthinpapier (für Schwefelsäure), rothes Lackmuspapier allein (für Natron und Natriumcarbonat) oder Kaliumsulfocyanatpapier (für Eisenoxydsulfat) gelegt wurden. Bei 65 bis 70° zeigten sich die Reactionen in einigen Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen. Auch Salze, die mit ihrer angesäuerten und gesättigten Lösung imprägnirt waren, gaben beim Stehen in freier Luft nachweisbare Spuren von Säuredämpfen ab, während von dem Eisensalz selbst ebenfalls (durch Kaliumferrocyanidpapier nachgewiesen) verdunstete.

H. Lescoer <sup>4)</sup> besprach die Beziehungen der Verwitterung und die Verflüssigung von *Salzen* zur Maximaltension der gesättigten *Dämpfe* <sup>5)</sup>. Er beobachtete, dafs einige Tausendstel Wasser, die zu dem chemisch gebundenen des Salzhydrates hinzukamen, *im Allgemeinen* genügten, um die Maximaltension der gesättigten *Lösung* des Salzes hervorzurufen. Diese Tension wird gleich der Spannkraft derjenigen Menge des Wasserdampfes sein, mit welchem das *Salzanhydrid* in Berührung gebracht werden muß, um innerhalb der Wasserdampf-Atmosphäre sich damit in Gleichgewichtszustand zu setzen. Es absorbirt demnach das Salz-

<sup>1)</sup> O = 8. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 375. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 1123. —

<sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 1260. — <sup>5)</sup> Siehe Debray, JB. f. 1868, 75 f.; ferner auch Wüllner, JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47; sowie Tammann, JB. f. 1885, 93.

anhydrid so viel Wasser, bis die Maximaltension des Systems gleich  $f$  geworden ist. Angenommen, es sei  $f$  sehr hoch, so würde die Hydratation nicht nur von statten gehen und eine gesättigte Lösung entstehen, sondern sie würde weiter schreiten bis zur Bildung einer verdünnten Lösung. Je nach der Natur des Salzes (seiner Affinität zum Wasserdampf) kann aber das eine bei diesem Vorgange eine gesättigte Lösung bilden, das andere nur partiell sich verflüssigen. Geschieht das letztere, so hat man es mit *zerfließlichen* Salzen zu thun; damit es geschieht, genügt es, daß die gesättigte Lösung der betreffenden Substanz eine Maximaltension  $\varphi$  besitzt, die kleiner ist als die Spannkraft der atmosphärischen Feuchtigkeit  $f$ . Da nun die letztere veränderlich ist, so giebt es keine absolut zerfließlichen Substanzen; für folgende wurde bei der Temperatur von  $20^\circ$  die Tension  $\varphi$  in Millimetern berechnet.

Zerfließlichkeit des Salzes u. s. w. in abnehmender Reihe bei  $20^\circ$  <sup>1)</sup>.

Substanz	$\varphi$ in Milli- metern	Substanz	$\varphi$ in Milli- metern
Kaliumnitrat, ungefähr . .	15	Bromstrontium . . . . .	9,1
Chlorkalium . . . . .	13,55	Kohlensaures Kalium . .	6,9
Essigsaures Natrium, kryst.	12,4	Chlormagnesium . . . . .	5,75
Jodsäure . . . . .	11,6	Chlorcalcium, kryst. . .	5,6
Chlorstrontium . . . . .	11,5	Essigsaures Kalium . .	3,9
Essigsaures Natrium . . .	11,15	Arsenige Säure . . . . .	2,3
Chromsaures Natrium . .	10,6	Natriumhydrat, ungefähr	1
Salpetersaures Calcium . .	9,3	Kaliumhydrat, ungefähr	0,8
Salpetersaures Ammonium	9,1		

<sup>1)</sup> Im Original sind für diese Tabelle keine Formeln gegeben; da aber Lescoer die älteren Atomgewichte gebraucht, so würde, nach neueren Formeln betrachtet, die Zerfließlichkeitstabelle eine etwas andere Reihenfolge haben.

Betrachtet man im Gegentheil die freiwillige Entwässerung einer *Salzlösung* in einer Luft, worin die Feuchtigkeit die Spannkraft  $f$  besitzt, so verwandelt sich die verdünnte Lösung zunächst in eine gesättigte, sodann in ein trockenes *Hydrat*, welches letztere noch Wasser verlieren könnte, wenn es eine *Dissociationstension*  $\Phi$  besitzen würde, welche größer wäre als  $f$ . Dieser Vorgang wäre die *Verwitterung (Efflorescenz)*; auch diese Erscheinung hat nichts Absolutes an sich und hängt vom hygrometrischen Zustande der Umgebung ab. Die folgende Tabelle bringt die Dissociationsspannung einiger Hydrate für 20°.

Verwitterung von Salzhydraten u. s. w. bei 20°<sup>1)</sup>.

Substanz	Formel	$\Phi$ in Millimetern
Arsensaures Natrium I . . .	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	16,0
Schwefelsaures Natrium . .	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	13,9
Phosphorsaures Natrium I .	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	13,5 (nach Debray)
Essigsaures Natrium . . . .	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,4
Kohlensaures Natrium . . .	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12,1
Phosphorsaures Natrium II .	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,0 (nach Debray)
Schwefelsaures Kupfer . . .	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0
Strontianhydrat . . . . .	$\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5,6
Chlorstrontium . . . . .	$\frac{1}{2}\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,6
Chlornickel . . . . .	$\frac{1}{2}\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,6
Arsensaures Natrium II . . .	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,6
Barythydrat . . . . .	$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,2
Borsäure . . . . .	$\text{Bo}(\text{OH})_3$	2,0
Bromstrontium . . . . .	$\frac{1}{2}\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,8
Oxalsäure . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3

R. Engel<sup>2)</sup> fand bei der Bestimmung der Löslichkeit der *Chloride* von *Baryum*, *Strontium*, *Natrium* und *Ammonium* bei

<sup>1)</sup> In dieser Tabelle sind, um dem Original gerecht zu werden, auch halbe (d. h. theoretisch unmögliche) Salz-moleküle formulirt; vgl. die vorhergehende Anmerkung. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 619; Bull. soc. chim. [2] 45, 653.

**Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure** eine Gesetzmäßigkeit, wonach die Löslichkeit derjenigen Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren Lösungen ausscheidet, bei Gegenwart derselben sich derart vermindert, daß für jedes Äquivalent Säure eine äquivalente Menge Chlorid ungelöst bleibt, so daß die Summe der zur Auflösung kommenden Mol.  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  u. s. w. +  $\text{HCl}$  den anfangs gegebenen Mol.  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  u. s. w. ziemlich gleich bleibt. Dies geschieht mit ein paar Ausnahmen, wie folgende Tabellen lehren. Aus der angegebenen Dichte läßt sich die Löslichkeit berechnen.

Löslichkeit von *Chlorbaryum* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	$\text{BaCl}_2$	$\text{HCl}$	Summe d. Mol.	Dichte
1	29,45	0	29,45	1250
2	27,8	1,1	28,9	1241
3	26,075	2,8	28,875	1228
4	23,4	5	28,4	1210
5	14	14,36	28,36	1143
6	10,2	18,775	28,975	1118
7	6,67	22,75	29,42	1099,5
8	2,74	32	34,74	1079
9	0,29	50,5	50,79	1088

Die Ausnahmen in dieser Tabelle zeigen die Nummern 8 und 9.

Löslichkeit von *Chlorstrontium* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	$\text{SrCl}_2$	$\text{HCl}$	Summe d. Mol.	Dichte
1	55	0	55	1334
2	48,2	6,1	54,3	1304,5
3	41,25	12,75	54,00	1269,5
4	30,6	23,3	53,9	1220

154 Löslichkeit von NaCl und NH<sub>4</sub>Cl mit Chlorwasserstoffsäure.

Wie man sieht, stimmen die Löslichkeiten in den Versuchen 2 bis 4 ziemlich gut unter sich, wenn auch weniger mit derjenigen des reinen Salzes.

Löslichkeit des *Chlornatriums* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	NaCl	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	53,5	1	54,5	1204,5
2	52,2	1,85	54,05	1202,5
3	48,5	5,1	53,6	1196
4	44,0	9,275	53,275	1185
5	37,95	15,05	53,00	1172,5
6	23,5	30,75	54,25	1141
7	6,1	56,35	62,45	1119,5

Für Chlornatrium ergibt sich also nur in 7 eine Ausnahme.

Löslichkeit von *Chlorammonium* in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	NH <sub>4</sub> Cl	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	46,125	0	46,125	1076
2	43,6	2,9	46,5	1069,5
3	41,0	5,5	46,5	1070,5
4	39,15	7,85	47,00	1071,5
5	36,45	10,85	47,30	1073
6	27,37	21,4	48,77	1078
7	10,875	53	63,875	1106
8	8,8	61	69,8	1114

In dieser Tabelle fällt auf, dass (mit Ausnahme von 7 und 8, die auch sonst eine Ausnahme machen) das spezifische Gewicht der Lösungen sich sehr wenig ändert.

Auch G. Jeannel<sup>1)</sup> hat Sich mit der Löslichkeit von *Chloriden* bei Gegenwart von *Chlorwasserstoffsäure* beschäftigt, jedoch im Gegensatz zu Engel (oben) für *Chlorkalium* die von Letzterem gefundene Gesetzmäßigkeit nicht direct bestätigen können. Er (Jeannel) beobachtete vielmehr, daß die Summe der Moleküle Salz und Säure, die mit einander in *Lösung* gingen, statt constant zu sein, allmählich zunahm. Addirte Er jedoch zu den Molekülen Salz + Säure noch diejenigen Wasseräquivalente, die zur Lösung dienten, hinzu, so fand Er allerdings, daß die so erhaltene Summe (mit Ausnahme von Nr. 18) nahezu eine Constante darstellte.

Nr. der Versuche	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	KCl	HCl	Summe der Mol. $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{HCl}$
1	995,7	33,646	0,00	1029,335
4	1002,6	28,263	6,305	1037,117
7	1009,4	19,973	16,533	1045,90
14	992,7	5,697	45,896	1044,29
16	970,98	2,862	60,437	1034,27
18	938,00	1,950	73,603	1013,55

Die Constante scheint hiernach um 1034 zu liegen. Für die oben von Engel untersuchten *Chloride* des *Baryums*, *Strontiums*, *Natriums* und *Ammoniums* ergab sich diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls, wenn auch manchmal in weiteren Grenzen, wie zulässig erscheint. Indefs meinte Er doch sagen zu können: daß die Löslichkeit der Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren wässerigen Lösungen fällt, in Gegenwart der Säure derart variirt, daß die Summe der Aequivalente (resp. Moleküle) Wasser, Salz und Säure, welche die Auflösung bilden, constant bleibt für die gleiche Temperatur, gleichgültig, welches das Chlorid und welches das Verhältniß des Gemisches ist.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 381.

Z. N. Miczynski<sup>1)</sup> bestimmte nach der Methode von Raupenstrauch<sup>2)</sup> die Löslichkeit von *Säuren* und *Salzen* der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Da die entsprechenden Tabellen den Raum dieses Berichtes in ungewöhnlichem Maße beanspruchen würden, so können hier nur die aus den Löslichkeitsdaten berechneten Gleichungen für die Löslichkeit der einzelnen Körper gebracht werden. Für kristallisierte *Oxalsäure*<sup>3)</sup> fand sich demgemäÙ:  $S = 3,543 + 0,1759016 \cdot (t - 0,5) + 0,002721258 \cdot (t - 0,5)^2 + 0,0001039899 \cdot (t - 0,5)^3$ , und zwar berechnet aus der Löslichkeit bei 0,3°, 51,9° und 70,2°, welche resp. 3,543, 32,510 und 67,397 Proc. betrug. Bei der *Malonsäure* ergab sich die Löslichkeit für 1° = 109,10, für 15,8° = 137,50 Proc.; bei *malonsaurem Calcium* (+ 4H<sub>2</sub>O) dagegen  $S = 0,2897 + 0,004235441 \cdot t - 0,00002335103 \cdot t^2$ , berechnet aus den Daten für 0° (= 0,2897 Proc.), für 41° (= 0,4241 Proc.), sowie für 72° (= 0,4736 Proc.). *Malonsaures Baryum* gab  $S = 0,1438 + 0,003825712 \cdot (t - 0,2) - 0,00001925712 \cdot (t - 0,2)^2$ ; berechnet aus den Zahlen für 0,2° (= 0,1438 Proc.), für 39,8° (= 0,2651 Proc.), sowie für 70,7° (= 0,3178 Proc.). Die schon von Bourgoin<sup>4)</sup> sowie Carius<sup>5)</sup> bestimmte Löslichkeit der *Bernsteinsäure* fand Miczynski nicht völlig bestätigt, wenigstens nicht für höhere Temperaturen. Die Löslichkeitsgleichung  $S = 2,883 + 0,1583091 \cdot (t - 0,5) + 0,0003726299 \cdot (t - 0,5)^2 + 0,0001054098 \cdot (t - 0,5)^3$  berechnete er aus den Größen für 0,5° (= 2,883 Proc.), für 16,4° (= 5,918 Proc.), für 52,5° (= 26,944 Proc.), und endlich für 75,5° (= 61,322 Proc.). Für *bernsteinsaures Calcium* wurden zwei Gleichungen aufgestellt; eine für die Temperaturen 0 bis 24°:  $S = 1,1291 + 0,01114291 \cdot (t - 0,2) - 0,0001894618 \cdot (t - 0,2)^2$ ; die zweite für 41 bis 70°:  $S = 1,1523 - 0,01512447 \cdot (t - 41,6) + 0,00005809561 \cdot (t - 41,6)^2$ . Erstere Gleichung ist mittelst der Werthe 1,1291 Proc. bei 0,2°, 1,2450 Proc. bei 13,7° und 1,2874 Proc. bei 24,2° construiert;

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 255. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 99 f. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1870, 645; sowie Alluard, JB. f. 1864, 93 f. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 592. — <sup>5)</sup> JB. f. 1866, 564 (Anm.)

letztere mittelst der folgenden: 1,1523 Proc. bei  $41,6^\circ$ , 0,9479 Proc. bei  $55,9^\circ$  und 0,7827 Proc. bei  $68,9^\circ$ . *Bernsteinsaures Baryum* ergab ebenfalls zwei Gleichungen, einerseits von 0 bis  $12^\circ$  und andererseits von 24 bis  $71^\circ$ ; jene lautet:  $S = 0,4212 + 0,0007450901 \cdot t + 0,00003093892 \cdot t^2$ , diese  $S = 0,4077 - 0,002485821 \cdot (t - 24,3) - 0,00001026092 \cdot (t - 24,3)^2$ ; zu denselben dienten als Grundlage die Löslichkeitsdaten: 0,4212 Proc. bei  $0^\circ$ , 0,4343 Proc. bei  $11,8^\circ$  und 0,4355 Proc. bei  $12^\circ$ , sowie ferner 0,4077 Proc. bei  $24,3^\circ$ , 0,3783 Proc. bei  $35,6^\circ$  und 0,2682 Proc. bei  $71,3^\circ$ . *Isobernsteinsaures Calcium* ( $+ \text{H}_2\text{O}$ ) lieferte die Löslichkeitsprocente: 0,5216 bei  $0,2^\circ$ , 0,4866 bei  $36^\circ$  und 0,3347 bei  $71,2^\circ$ ; woraus hervorging:  $S = 0,5216 + 0,0007053213 \cdot (t - 0,2) - 0,00004700974 \cdot (t - 0,2)^2$ . *Isobernsteinsaures Baryum* ( $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ) endlich gab die Procente: 1,9055 bei  $0,2^\circ$ , 3,5639 bei  $19,2^\circ$  und 4,4172 bei  $69,8^\circ$ ; woraus resultirte:  $S = 1,9055 + 0,1065081 \cdot (t - 0,2) - 0,001011789 \cdot (t - 0,2)^2$ . Dieses letztere Salz ist von den oben untersuchten das löslichste.

R. Bunsen<sup>1)</sup> hat im weiteren Verlaufe Seiner<sup>2)</sup> Untersuchungen über die capillare *Gasadsorption* an *Glasflächen* nunmehr interessanter Weise gefunden, daß *Kohlensäure*, welche bekanntlich in sehr geringer Menge vom Wasser absorbirt wird und im gewöhnlichen Zustande auf Glas nicht die geringste Einwirkung zeigt, unter hohem Capillardruck (Hundert von Atmosphären) letzteres zersetzen kann, indem sie sich zugleich in Wasser in enorm hoher Weise auflöst. Zu den Versuchen benutzte Er die früher gebrauchten 49,453 g Glasfäden, welche in beschriebener Art, und zwar während 108,735 Tagen im Versuchsrohr bei Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure imprägnirt wurden. Nach der Entfernung aus dem Rohr zog Er sie mit kaltem Wasser wiederholt (in Antheilen von je 300 g) aus. Nach dem Verdampfen des filtrirten Auszugs hinterblieb ein Rückstand, der sich mit Entbindung von Kohlensäure in Salzsäure löste und sodann bei der Analyse 0,8645 g Chlornatrium und 0,0608 g Kieselsäure, ohne wägbare Mengen von Chlorkalium

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 161; Phil. Mag. [5] 22, 530. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 62 ff.



oder Chlorcalcium, ergab. Der Zusammensetzung der Glasfäden nach <sup>1)</sup> waren daher nicht weniger als 5,83 Proc. (2,882 g) der verwendeten Glasmasse zersetzt worden. Dies geschieht wahrscheinlich durch Bildung von Natriumdicarbonat, wodurch sich die Kohlensäureadsorption <sup>2)</sup> an Glas einfacher würde erklären lassen <sup>3)</sup>. Indefs ergab die auf Grund dieser Ansicht berechnete, an Glas verdichtbare Kohlensäure eine erheblich kleinere Zahl (165,2 ccm) als die früher <sup>4)</sup> thatsächlich gefundene (236,9 ccm) <sup>5)</sup>; weshalb anzunehmen ist, daß nicht nur auf jene chemische, sondern noch auf andere (mechanische?) Weise die Kohlensäure ab- resp. adsorbirt wurde. In analoger Art fand Er, daß auch Wasser unter einem Druck, welcher durch Erhitzen eines sehr dickwandigen, oben zu einer 2 m langen Capillare ausgezogenen Glasrohrs auf 550° erzeugt wurde (also von mehreren Hunderten Atmosphären), das Glas in dieser Weise zersetzen kann (übrigens eine in Laboratorien häufig gemachte Beobachtung *F.*). Um wirkliche *Gasadsorptionen* zu messen, dürfte sich deshalb Metall statt Glasdraht (also von Gold oder Platin) empfehlen.

Aus einem längeren Aufsatze von E. Warburg und T. Ihmori <sup>6)</sup> über das Gewicht und die Ursache der *Wasserhaut* auf *Glas* und anderen Körpern seien folgende Schlufssätze hervorgehoben: 1) An keinem in Wasser unlöslichen Körper (weder alkalifreiem, noch Glas mit Kieselsäureüberzug, noch *Platin*) mit glatter Oberfläche konnte oberhalb des Thaupunktes ein Wasserbeschlag durch Wägung nachgewiesen werden; ein etwa entstandener kann demzufolge die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter *nicht* übersteigen. 2) Die durch Wägung gefundene Wasserhaut, welche sich bei *alkalihaltigem* Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Menge freien oder locker (?durch Kohlensäure?) gebundenen Alkali's an der Ober-

---

<sup>1)</sup> Siehe die JB. f. 1883, 76 f. besprochene Abhandlung. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 76 f. und f. 1884, 94. — <sup>3)</sup> S. auch Pfaundler, JB. f. 1885, 67. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 62 ff. — <sup>5)</sup> In der JB. f. 1885, 62 ff. ausgezogenen Abhandlung und zwar beobachtet in einer Versuchsreihe, für welche eine längere Versuchsanzahl von Tagen (108,735) als in der im Auszug gegebenen Tabelle mitgetheilt war, zur Wirkung kam. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 481 bis 507.

fläche her. Derselbe wird jedesmal so viel Wasser anziehen, bis der Dampfdruck über der entstandenen Alkalilösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden ist. 3) Dieser durch Wägung meßbare Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der *elektrischen Oberflächenleitung*, welche dasselbe vor dem Elektroskop zeigt, während alkalifreies Glas sich als guter Isolator erwies. — Ein bei *Steinsalz* erhaltener Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche der Dampfdruck über gesättigter Chlornatriumlösung größer war, als der Dampfdruck im Versuchsraum, rührte nachweislich von einem Gehalt an Chlormagnesium her. Eine Wirkung von *Molekularkräften* auf meßbare Entfernungen hin scheint demzufolge ausgeschlossen.

E. Detlefsen<sup>1)</sup> besprach einige Experimente zur Erläuterung der Vorgänge der *Diffusion* im Elementarunterricht, die hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen.

Berthelot und André<sup>2)</sup> haben vom *pflanzenphysiologischen* Gesichtspunkte aus die *Diffusion* des gelösten sauren kohlensauren Ammons resp. die Zersetzung des Salzes durch Wasser, sowie seine *Dampfspannung* (im trockenen Zustande) studirt. Zu Ihren Versuchen verwendeten Sie zwei Lösungen, von denen die eine fast gesättigt (12 kg krystallisirtes Salz zu 1 Liter mit Wasser gelöst), die andere auf das Achtfache der concentrirten Lösung verdünnt war. Die gesättigte verlor indess bei Berührung mit der Luft sehr rasch Kohlensäure, so daß danach 25 ccm der Flüssigkeit enthielten:  $\text{CO}_2 = 1,591 \text{ g}$ ;  $\text{NH}_3 = 0,665 \text{ g}$ . Diese 25 ccm wurden in ein sehr flaches Gefäß gebracht, oberhalb eines anderen, welches 25 ccm Wasser enthielt und wurde das Ganze innerhalb eines Krystallisiergefäßes geschlossen bei 18 bis 20° hingestellt, welches letztere 722 ccm Luft enthielt. Derart konnte eine Diffusion des *Ammoniaks* und der *Kohlensäure* in das Wasser und der letzteren allein in die Luft constatirt werden, so daß nach etwas mehr als acht Tagen schon ein Gleichgewichtszustand eingetreten war, in welchem Stadium fast gleichviel Kohlensäure + Ammoniak in beiden Gefäßen

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys., Beibl. 10, 558. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 716.

sich vorfand, neben etwa  $\frac{1}{10}$  des Gesamtgewichtes der Kohlensäure in der die Gefäße umgebenden Luft. Zudem ergab sich, daß letztere Säure in viel stärkerem Maße diffundirte als das Ammoniak, und zwar, namentlich zu Anfang, in der 2,8fachen Menge von diesem. Nach zwei Tagen fand sich nur  $\frac{1}{5}$  der Base diffundirt, nach fünf Tagen  $\frac{1}{3}$ ; aber demzufolge ist fast genau das Diffusionsverhältniß von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{NH}_3$ , wie es im sauren kohlensauren Ammon als Aequivalentverhältniß besteht, welches letztere gleich  $2,6 (\text{CO}_2):1(\text{NH}_3)$  ist. Ferner geht aus dem Versuch hervor, daß, wenn Wasser mit einer Luft in Berührung kommt, die verhältnißmäßig kleine Mengen Ammoniak und erheblich größere von Kohlensäure enthält, dasselbe beide Gase in Gestalt des Dicarbonats absorbiren wird; obwohl sonst, wie ein besonderer Versuch ergab, die Gase, wenn sie *getrennt* zur Diffusion kommen, sich durchaus abweichend von obigem Verhältniß verhalten. Aus einer reinen wässerigen Ammoniaklösung gleicher Stärke wie oben (also 0,665 g  $\text{NH}_3$  in 25 ccm) diffundirte in gleichen Zeiten die zehnfache Menge Ammoniak in Wasser (die zwanzigfache in verdünnter Schwefelsäure), als wie vorhin für das Ammoniumdicarbonat angegeben, und es fand schon nach Verlauf von 20 Stunden ein Gleichgewichtszustand zwischen den zwei nach obiger Anordnung aufgestellten Gefäßen statt. Auf das Dicarbonat übte, gleichfalls im Gegensatz zu Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure eine die Diffusion nur sehr wenig beschleunigende Kraft aus. Es stellte sich endlich heraus, daß verdünntere Lösungen des Salzes wie des Ammoniaks (fünf bis achtfache Verdünnung) sich genau so verhielten wie die concentrirteren, daß also auch aus diesen resp. Säure und Base im obigen Verhältniß diffundirten, resp. das Ammoniak aus seiner reinen Lösung in sehr viel größerer Menge und Geschwindigkeit, als mit *Kohlensäure* zusammen. Es ist also die Diffusibilität der letzteren, welche die Zersetzung des Ammoniumdicarbonats durch Wasser regelt und in Folge dessen den Transport des Ammoniaks; aus welchen Thatsachen für die Circulation dieser Gase zwischen dem *Ackerboden*, den *Gewässern* und der atmosphärischen *Luft* sich wichtige Schlüsse ziehen lassen.

Ch. Er. Guignet<sup>1)</sup> hat die früher von Becquerel sr.<sup>2)</sup> studirten sogenannten *Elektrocapillarwirkungen*, die Ersterer besser *Krystallisationserscheinungen* durch *Diffusion* nennt, fortgesetzt. Er unterschied I. zwischen der Diffusion eines festen Körpers in eine Flüssigkeit und II. zwischen Diffusion von Flüssigkeiten in einander. Im Falle I. kann eine reine physikalische gesondert von einer chemischen Wirkung beobachtet werden. Z. B. gelingt es durch Paraffin, aus einer gesättigten Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff ersteren krystallinisch (in Octaëdern) abzuscheiden, während umgekehrt aus einer gesättigten Lösung von *Paraffin* in Schwefelkohlenstoff dieses durch Schwefelpulver in langen Nadeln ausfällt. Chemische Wechselwirkungen sind im Falle I.: Bildung von *unterschwefligsaurem Kupferammon* aus gelöstem schwefelsaurem Kupferammon durch einen Krystall von Natriumhyposulfit; von *krystallisirtem schwefelsaurem Baryum* mittelst krystallisirtem Natriumsulfat in Substanz aus Chlorbaryumlösung; von krystallisirtem *Magnesiumphosphat* aus gelöstem Magnesiumsulfat und festem Natriumphosphat u. s. w. Auch im Falle II. kann gleicher Art zwischen physikalischer und chemischer Wirkung unterschieden werden. Schichtet man auf eine gesättigte Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Decke der letzteren, sodann eine solche eines anderen Lösungsmittels geringerer Dichte, welches aber mit der ersteren sich mischen sowie den festen Körper zwar lösen kann, aber in geringerer Menge wie diese: so diffundiren die Lösungsmittel langsam in einander und es krystallisirt der feste Körper sehr hübsch aus. Dies gelang z. B. bei einer Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff, welche zunächst mit letzterem, sodann mit Oel resp. absolutem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Petroleum überschichtet wurde. Der Schwefel setzt sich dann am besten an Holzstöckchen an, die man in die Flüssigkeit taucht. Leichtes Petroleum (Petroleumäther?) giebt, auf die Schwefelkohlenstofflösung gegossen, sogleich Abscheidung von langen Nadeln des

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 873. — <sup>2)</sup> JB. f. 1867, 111; f. 1868, 82 ff.; f. 1869, 155; f. 1870, 143, 149; f. 1873, 120; f. 1874, 132 ff.; f. 1875, 102; f. 1876, 113; f. 1877, 156 f.

Schwefels. Auch aus einer *Chlorbleilösung* in Chlorwasserstoffsäure gelang die Abscheidung des krystallisirten Salzes sehr gut durch Ueberdecken mit Säure und danach Wasser. Eine chemische Wirkung für Fall II. liefs sich in folgender Weise zwischen concentrirten Lösungen von Natriumsulfat und Chlorcalcium bewerkstelligen. Die eine derselben wurde in eine Krystallisirschale gebracht, die andere in eine andere, welche in der ersteren stand. Zu dem Inhalt der inneren Schale wurde dann langsam Wasser gegossen, so dafs dieses überflofs, und zwar, damit es langsam geschah, über eine Glasscheibe, mit welcher das Gefäfs zeitweilig gedeckt wurde. Es schied sich derart das *schwefelsaure Calcium* in langen Nadeln aus. Analog erhielt Er *schwefelsaures Baryum* mittelst Chlorbaryum, und zwar in der natürlich vorkommenden Krystallform (rhombische Tafeln?); ferner *schwefelsaures Blei* mittelst Bleiacetat in den Krystallen des natürlichen Bleivitriols; sowie endlich *Bleieisencyanür* in langen, blafsgelben Nadeln.

Aus einer gröfseren Arbeit von A. Zott<sup>1)</sup> über die Permeabilität verschiedener *Diaphragmen* und deren Verwendbarkeit als *dialytische* Scheidewände können hier aufer der folgenden Tabelle der relativen Permeabilitäten nur die Schlufsfolgerungen hervorgehoben werden. Die Arbeit giebt neben zahlreichen tabellarisch gefafsten Einzeldaten auch eine ausreichende Uebersicht über die entsprechende Literatur.

Relative Permeabilitäten folgender Diaphragmen (für NaCl).

Goldschlägerhäutchen . . . . . 1	1,5 mm Thon $\alpha$ . . . . . 0,008
Schweinsblase . . . . . 0,77	4 mm Fichtenholz . . . . . 0,0025
Pergamentpapier . . . . . 0,5	12 mm Sandstein . . . . . 0,001
2 mm Leder . . . . . 0,025	12 mm Kohle . . . . . 0,0007
2 mm Papiermaché . . . . . 0,02	4 mm Ahornholz . . . . . 0,0006
0,75 mm Asbest . . . . . 0,012	6 mm Marmor . . . . . 0,00015
3 mm Kork . . . . . 0,009	Kautschuk . . . . . 0,0001
1,25 mm Thon $\beta$ . . . . . 0,013	

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 229 bis 289.

Der Thon  $\beta$  schien, abgesehen von der geringeren Wandstärke des betreffenden Gefäßes, aus etwas poröserem Material zu bestehen als Thon  $\alpha$ , weshalb beide Substanzen oben unterschieden sind. Im Uebrigen geht aus obiger Zusammenstellung hervor, daß unter sonst gleichen Verhältnissen (Zeiten und Temperaturen) durch eine dünne Kautschukmembran nur  $\frac{1}{10}$  mg *Chlornatrium* floß, während durch *Goldschlägerhäutchen* 1 g, also das 10000fache diosmirte. Hiernach ist also Goldschlägerhäutchen das beste Diaphragma zur dialytischen Trennung, zumal es sich nicht nur gegen Chlornatriumlösungen, sondern auch Lösungen anderer Körper (*Chlorkalium*, *Zucker*, *Harnstoff*, *Gerbsäure*) bezüglich der genannten Diaphragmen ähnlich verhielt. Für Lösungsgemische sonst, welche organische Häute angreifen, sind poröse Thonzellen am empfehlenswerthesten. Sämtliche Erscheinungen der *Diffusion* treten ferner in gesteigertem Maße auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; je schneller sodann ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, um so beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuierung dieses letzteren erfährt. Im Uebrigen empfiehlt es sich, zweckmäÙig nach jedem Versuch, die Evacuierung zu erneuern. Nach vorangegangener Evacuierung findet *Endosmose* auch bei solchen Diaphragmen resp. porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergrößerung der inneren Flüssigkeit (die sonst allgemein eintritt und zwar beträchtlicher als die Zunahme der austretenden Stoffmengen) nicht zeigten. Auch langsam diffundirende Stoffe (*Colloïde*) sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystalloïde erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung tretenden Stoffes, der *Exosmose*, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungsgemisch befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden. Hiermit in Uebereinstimmung zeigte es sich, daß solche Gemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, keineswegs deshalb durch den Dialysator leichter oder schwierig getrennt werden, je ausgeprägter sie einerseits zu

den sogenannten *Colloiden*, andererseits den *Krystalloiden* gehören, sondern nach Maßgabe ihrer relativen *Diffusionsgeschwindigkeiten*, die z. B. bei *Chlorkalium* und *Chlornatrium* sich wie  $1(\text{KCl}):0,827(\text{NaCl})$  verhalten. Die dialytische Trennung wird außerdem um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äußere Wasser erneuert wird. Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der *Salze* nimmt endlich, sowohl aus einfacher Lösung als aus einem Lösungsgemisch, mit abnehmender Concentration ab, aber nur bis zu einer bestimmten Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch ansteigt.

### Thermochemische Untersuchungen.

R. Clausius<sup>1)</sup> unterwirft einige von G. A. Hirn<sup>2)</sup> gegen die *kinetische Gastheorie* erhobene Einwände einer genaueren Untersuchung, und führt sie auf Mißverständnisse und unzulässige Annahmen zurück; Er findet im Gegentheil die Messungen Hirn's über den Luftwiderstand in voller Uebereinstimmung mit der Theorie. Da die Sache von ausschließlich physikalischem Interesse ist, soll auf die Einzelheiten nicht eingegangen werden. Doch verdient der Schlufssatz Erwähnung. Indem Clausius an den von Ihm aufgestellten Satz vom *Virial* erinnert, hebt Er hervor, daß die entsprechende Gleichung mit Sicherheit zu schließen gestatte, *daß ohne anziehende Kräfte kein Zustand der Stabilität in der Natur möglich wäre*. Die Bemerkung wendet sich insbesondere gegen das gegenwärtig hervortretende Bestreben einiger Schriftsteller, alle Kraftwirkungen nach dem Muster der kinetischen Gastheorie erklären zu wollen.

Gegen eine neuere Arbeit von G. A. Hirn<sup>3)</sup>, welche sich mit der Geschwindigkeit der *Gase* befaßt, wenn sie in einen Raum

---

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 173. — <sup>2)</sup> Aus den Jahren 1881 und 1884; in den JB. nicht übergegangen. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 289.



von geringerem Druck eintreten, machte Hugoniot<sup>1)</sup> Einwendungen, auf welche Gegenbemerkungen von Hirn<sup>2)</sup> erfolgten.

Tait<sup>3)</sup> findet, daß Cl. Maxwell in seiner *Theorie der Gase*<sup>4)</sup> die Schlüsse, zu denen Er gelangt und unter denen insbesondere die theoretische Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes zu nennen ist, ungenügend begründet hat, und stellt folgende Bedingungen für ihre Geltung auf: A. Daß die Partikeln der vermischten Gase gleichförmig vermischt seien. B. Daß die Partikeln in dem größeren Raum Geschwindigkeiten annehmen und beibehalten, deren Verschiedenheiten durch das „Fehlergesetz“ geregelt sind. C. Daß alle Partikeln ungehindert auf einander stoßen können, insbesondere darf die Anzahl der Partikeln einer Art nicht unverhältnißmäßig größer sein, als die der anderen Art.

S. H. Barbury<sup>5)</sup> findet, daß Tait mehr voraussetzt, als nöthig, und giebt einen Beweis, daß eine Anzahl Kugeln, welche unter einander nie zum Stoß gelangen, durch eine fremde Kugel, welche zwischen sie hineingeworfen wird, Geschwindigkeiten annehmen, deren Vertheilung mit dem „Fehlergesetz“ übereinstimmt.

S. Cannizzaro<sup>6)</sup> machte einige Bemerkungen über die *kinetische Gastheorie*.

G. A. Webster<sup>7)</sup> hat das *mechanische Wärmeäquivalent* bestimmt, indem Er die durch einen Strom von gemessener Stärke und elektromotorischer Kraft in einem Stahlstreifen entwickelte Wärme feststellte. Letztere wurde aus der Aenderung des Widerstandes erschlossen, welche der Stahlstreifen durch den Strom erfuhr, nachdem vorher die Beziehung zwischen der Temperatur des Streifens und dem Widerstande ermittelt worden war. Das Resultat ist  $J$  (mechanisches Wärmeäquivalent)  $= 4,14 \cdot 10^7$  absolute Einheiten (cm. g. s.).

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 375; Compt. rend. 102, 1545; 103, 1253. —

<sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 109, 1232. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 343. — <sup>4)</sup> JB. f. 1868, 15 f. — <sup>5)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 481. — <sup>6)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 734. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 89 aus Proc. Am. Soc. 1885, 490.



Violi<sup>1)</sup> hat über den theoretischen Werth des Tensionscoefficienten, die *specifische Atomwärme der Gase* und das *Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit* folgende Sätze abgeleitet:

1) Der Tensionscoefficient oder der relative Energiezuwachs der Masse der Volumeinheit eines Gases ist gleich  $\frac{2}{3}$  der Masse der Volumeinheit Wasserstoff, = 0,003654, wie Regnault fand. 2) Die specifische Atomwärme der Gase ist gleich  $\frac{5}{2}$ . 3) Das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit ist gleich  $\frac{2}{3}$  des Atmosphärendrucks pro Oberflächeneinheit, = 421,52 in Gravitations- und 4133,16 in absoluten Einheiten.

In einem, *Thermodynamik und Chemie* betitelten Aufsätze bespricht M. H. Le Chatelier<sup>2)</sup> zunächst einigermaßen ironisch die bisherigen Bemühungen, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf chemische Gleichgewichtszustände anzuwenden, um alsdann selbst zu solchen Anwendungen überzugehen. Ist in einem gasförmigen, in Dissociation begriffenen Gemenge  $N$  die Zahl der Molekeln,  $T$  die absolute Temperatur und  $P$  der Druck, so muß eine Zustandsgleichung  $F(N, P, T) = 0$  gelten. Ist  $Q$  die zugeführte Wärme,  $U$  die innere Energie und  $V$  das Volum, so ist nach dem 2. Hauptsatz:

$$\frac{dQ}{T} = dU + \frac{APdV}{T} = dU + \frac{Ad(PV) - AVdP}{T};$$

sind  $N$  und  $T$  die unabhängigen Veränderlichen, und wird das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac als gültig angenommen, so läßt sich der Ausdruck umformen in

$$\frac{1}{T^2} \left( \frac{dU}{dN} + \frac{Ad(PV)}{dN} \right) - \frac{RA}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = 0 \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun sei die chemische Gleichung der Reaction

$$\alpha^n + \beta^{n'} + \dots = \gamma^{n''}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo  $n, n' \dots$  die Zahl der Molekeln der beteiligten Stoffe sind wird 1) mit  $\Sigma (n + n' + n'' + \dots)$  multiplicirt, so stellt der Ausdruck in der Klammer nichts als die Reactionswärme vor, die  $L$  genannt sei; der erste Theil dieses Ausdrucks ist die

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 611 aus Atti R. Ac. dei Lincei 7, 1, 1883. —

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 737.

Reactionswärme  $L'$  bei constantem Volum, der zweite die äußere Arbeit. Sei schließlich  $C$  die Condensation (die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit), so erlangt (1) die Formen

$$\frac{LdT}{T^2} - \frac{AR}{P} \cdot \frac{dP}{dT} dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{L'dT}{T^2} - \frac{AR}{C} \cdot \frac{dC}{dT} dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Gleichungen drücken die Beziehung zwischen Druck und Temperatur bei gleichem Dissociationsgrade aus. Vom Zeichen von  $L$  hängt es ab, ob die Dissociation mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt.

Will man weiter gehen, so sind experimentelle Daten oder Annahmen hinzuzuziehen. Hängt die Energie des gasförmigen Systems nur von der Temperatur ab und bildet sich nur ein Gas (feste oder flüssige Stoffe können zugegen sein, dürfen aber keine Aenderung der Condensation erleiden), so gilt  $\frac{dP}{dN} dN = 0$ , was mit (3) ergibt:

$$\text{und durch Integration} \quad L \frac{dT}{T^2} - AR \frac{dP}{P} = 0$$

$$\text{Log } P - \frac{1}{AR} \int L \frac{dT}{T^2} = \text{Const.}$$

Erleiden die festen oder flüssigen Stoffe eine Aenderung der Condensation (Bildung von Lösungen und dergl.), so gelten andere Formeln. Für die Lösung eines Gases nach dem Gesetz von Henry gilt

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dN} dN = \frac{dC'}{C'} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo  $C'$  die Concentration der Lösung ist, was mit (4) ergibt:

$$\text{Log } \frac{C}{C'} - \frac{1}{AR} \int L' \frac{dT}{T^2} = \text{Const} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Sind mehrere Gase vorhanden und erleiden die nicht gasförmigen Stoffe keine Aenderung der Condensation, so gilt das experimentelle Gesetz:

$$\frac{n}{p} \cdot \frac{dp}{dN} + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{dp'}{dN} + \dots = 0,$$

wo  $p, p' \dots$  die Partialdrucke und  $n n' \dots$  die Zahl der an der Reaction beteiligten Molekeln darstellt. Damit wird (3)

$$\frac{LdT}{T^2} - \left( \frac{n}{p} \cdot \frac{dp}{dT} dT + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} dT + \dots \right) = 0.$$

Da nun

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} + \frac{1}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} + \dots$$

so folgt

$$\text{Log } p^{n'} p'^n \dots p''^{-n''} - \frac{1}{AR} \int L \frac{dT}{T^2} = \text{Const} \quad . \quad . \quad (7)$$

und

$$\text{Log } C^n C'^n \dots C''^{-n''} - \frac{1}{AR} \int L' \frac{dT}{T^2} = \text{Const} \quad . \quad . \quad (8)$$

Da  $L' = \Sigma nU$ , so folgt

$$\Sigma n \left( \int \frac{dU}{T^2} + \log c \right) = \text{Const.}$$

Le Chatelier erklärt, daß, wenn Gibbs und Andere scheinbar ohne Beihülfe des Experiments ihre Theorien entwickelt hätten, Sie doch versteckte Annahmen von zweifelhafter Berechtigung gemacht hätten, so Gibbs die, daß die Entropie eines Gasgemenges gleich der Summe der Entropien der Bestandtheile sei. (Dies folgt nothwendig aus der Unabhängigkeit der inneren Energie der Gase vom Volum. W. O.) Als besonders ausgiebig wird eine von van't Hoff benutzte Hypothese erwähnt, welche besagt, daß die Trennung eines oder mehrerer Bestandtheile von einem Gemenge derselben ein umkehrbarer Vorgang sei, wenn dabei die getrennten sowie die gemengten Antheile für sich im Gleichgewicht bleiben. Schließlich werden Lösungen und galvanische Elemente behandelt, wobei die Ergebnisse nicht verschieden von denen sind, welche van't Hoff<sup>1)</sup> und Andere in früheren Arbeiten erhalten haben.

D. A. Goldammer<sup>2)</sup> hat die *thermodynamische Fläche des Wassers*, wie sie sich aus der Gleichung von van der Waals<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 25; f. 1885, 19. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 333 aus Abh. d. Univ. Moskau VI, 1, 1885. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 61 f.

ergiebt, untersucht, indem er nach dem Vorgange von W. Gibbs als Coordinaten die Energie, die Entropie und das Volum benutzt. Die Arbeit ist von wesentlich mathematisch-physikalischem Interesse.

H. Le Chatelier<sup>1)</sup> giebt in einer Mittheilung über die *numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichts*<sup>2)</sup> die Begründung einer früher nach ziemlich vagen Analogien aufgestellten Formel. Es ist experimentell festgestellt worden, daß das Gleichgewicht zwischen Gasen bei constanter Temperatur gegeben ist durch  $p^n p'^{n'} \dots p''^{n''} \dots = \text{Const}$ , wo  $p p' \dots$  die Drucke und  $n n' \dots$  die Zahl der Molekeln vorstellen, welche zur Reaction erforderlich sind. Seien nun  $P, V, T$  Druck, Volum und absolute Temperatur des Gasgemenges,  $R$  die Gasconstante (22,22 lit) und  $n x, n' x' \dots$  die Zahl der augenblicklich vorhandenen Molekeln der einzelnen Gase, deren Partialdrucke  $p p' \dots$  sind, so giebt der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \frac{APdV}{T} \quad \dots \quad (1)$$

Nun ist

$$P = \sum p \text{ und } \frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \sum \frac{ApdV}{T} \quad \dots \quad (2)$$

Wird beiderseits  $d\left(\frac{U}{T}\right)$  und  $Ad\left(\frac{pV}{T}\right)$  abgezogen, so folgt

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{T} - \sum d\left(\frac{U}{T}\right) - \sum Ad\left(\frac{pV}{T}\right) &= \sum \frac{U + ApV}{T^2} dT \\ &\quad - \sum \frac{AVdp}{T} \quad \dots \quad (3) \end{aligned}$$

Nach den Gasgesetzen ist ferner  $pV = xnRT$

$$\frac{dQ}{T} - \sum d\left(\frac{U}{T}\right) - \sum Ad\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} - \sum \frac{AxnRdp}{p}$$

oder wenn  $T$  und  $x$  als unabhängige Veränderliche genommen werden

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{T} - \sum d\left(\frac{U}{T}\right) - \sum Ad\left(\frac{pV}{T}\right) &= \sum \frac{U + ApV}{T^2} \\ &\quad - \sum \frac{AxnR}{p} \left( \frac{dp}{dx} dx + \frac{dp}{dt} dt \right). \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 253. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 17 f.

Nach dem zweiten Hauptsatz muß  $\frac{dQ}{T}$  ein vollständiges Differential sein, woraus in bekannter Weise folgt

$$\sum \frac{dU + ApV}{dx} \cdot \frac{1}{T^2} + \sum \frac{AnR}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = 0.$$

Nun ist  $\frac{dU + ApV}{dx}$  die Reactionswärme, die mit  $L$  bezeichnet werden soll. Wird mit  $dT$  multiplicirt und beiderseits  $\sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx$  addirt, so folgt

$$\frac{LdT}{T^2} + \sum \frac{AnRdp}{p} = \sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx.$$

Das zweite Glied ist gemäß der ersten Gleichung für das chemische Gleichgewicht Null, so daß nach der Integration erhalten wird

$$\log(p^n p'^n - p'' - n'' \dots) + \frac{1}{AR} \int \frac{LdT}{T^2} = \text{Const},$$

welches die früher gegebene Formel ist. Dieselbe ist auf anderem Wege von van't Hoff<sup>1)</sup> gefunden worden.

H. W. Bakhuis Roozeboom<sup>2)</sup> entwickelte eine ihm von van der Waals mitgetheilte *Theorie des Gleichgewichts zwischen zwei Stoffen in drei Zuständen*, die sich auf Entwicklungen von Willard Gibbs stützt. Befinden sich  $n$  Stoffe in  $n + 1$  coexistirenden Zuständen (z. B. feuchtes *Bromwasserstoffgas* neben dem festen *Hydrat*  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und einer Lösung von  $\text{HBr}$  in Wasser), so gilt nach Gibbs  $dp/dt = d\eta/dv$ , wo  $p$  und  $v$  Druck und Volum,  $t$  die absolute Temperatur bedeutet;  $d\eta$  ist die Zunahme der Entropie für den Uebergang der Masseneinheit des Stoffes aus einem Zustand in den anderen, wobei Druck und Temperatur ungeändert bleiben sollen. Da  $d\eta = Q't$ , so ist  $t \cdot dp/dt = Q/dv$ , der bekannten Dampfgleichung. Sie gilt nur, wenn  $n$  Stoffe in  $n + 1$  gleichzeitigen Zuständen (coexistirenden Phasen) vorhanden sind. Roozeboom wendet dieselbe auf Seine Beobachtungen an Gashydraten an, und erhält

<sup>1)</sup> In d. JB. f. 1885, 19 cit. Abhandl. — <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 325.

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{Q_s + Q_x^c(c - x)}{RT^2(c - x)}.$$

Darin ist  $Q_s$  die Schmelzwärme des Hydrats und  $Q_x^c$  die Wärme, welche erforderlich ist, um aus der Lösung ein molekulares Gewicht des Gases auszutreiben, wobei dieselbe ihre Zusammensetzung von  $1 + c$  auf  $1 + x$  ändert;  $c$  ist die Zahl der Gasmolekeln im festen Hydrat (hier ist  $c = 1/2$ ),  $x$  die der Gasmolekeln in der Lösung.  $R$  ist endlich die Gasconstante ( $pv = Rt$ ). Daraus folgt: ist  $c > x$ , so steigt der Druck mit der Temperatur. Für  $c = x$  wird  $\frac{dp}{dt}$  sehr groß, und ist  $x$  etwas größer als  $c$ , so wird es unendlich. Ist  $c < x$ , und  $Q_s > Q_x^c(c - x)$ , so nimmt  $\frac{dp}{dt}$  ab, der Druck fällt mit steigender Temperatur. Bei  $Q_s = Q_x^c(c - x)$  wird er unabhängig von derselben ( $dp/dt = 0$ ); ist endlich  $Q_s < Q_x^c(c - x)$ , so wird  $dp/dt$  wieder positiv. Diese allgemeinen Resultate wurden unter Grundlegung der oben erwähnten wie früher bestimmten Werthe mit der Beobachtung am *Bromwasserstoffsäurehydrat*  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verglichen und meist übereinstimmend gefunden <sup>1)</sup>. Die Einzelheiten können hier nicht wiedergegeben werden.

Eine Abhandlung über *die vierfachen Punkte beim Gleichgewicht eines Systems zweier Stoffe* <sup>2)</sup> von H. W. Bakhuis Roozeboom eignet sich nicht zum Auszuge. Dagegen soll die *Zusammenfassung* von Roozeboom <sup>3)</sup> hier vollständig wiedergegeben werden.

1) Es ist eine allgemeine Formel für das Gleichgewicht zweier Stoffe in drei coexistirenden Zuständen; dem festen, flüssigen und gasförmigen, abgeleitet worden. Dieselbe giebt die Beziehungen zwischen der Temperatur, dem Druck und der Concentration der coexistirenden Flüssigkeit. Sie führt zum Schlusse, daß die Curve ( $p, t$ ), welche den Gleichgewichtszustand ausdrückt, zwei bemerkenswerthe Punkte besitzt, welche sie in drei verschiedene Zweige theilt: 1. den Punkt, bei welchem die coexisti-

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 351. — <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 393. — <sup>3)</sup> Daselbst 5, 411.

rende Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung erreicht, wie der feste Stoff (er trennt den Zweig I vom Zweige II); 2. den Punkt, in welchem die Umwandlungswärme des festen Stoffes Null wird (wodurch die Zweige II und III getrennt werden). Der erste Punkt giebt die höchste Temperatur, welche der feste Stoff in Gegenwart der Flüssigkeit und des Gases erreichen kann. Unterhalb desselben giebt es für jede Temperatur zwei Concentrationen der Flüssigkeit, welche mit dem festen Stoff coexistiren können. Der zweite Punkt giebt den höchsten Druck an, unter welchem das System existiren kann. 2) Die Anwendung der Theorie auf das *Hydrat*  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , für welches die Umwandlungswärme bestimmt wurde, hat ergeben, daß ein Theil der früher gefundenen Curve  $(p, t)$  für das Gleichgewicht derselben mit Flüssigkeit und Gas durch die Formeln (sogar zahlenmäßig) dargestellt wird. 3) Ein anderer Theil der Curve stimmt nicht mit der Theorie und liefs vermuthen, daß er einem HBr-reicheren Stoff angehörte. Neue Versuche haben diese Anschauung bestätigt und führten zu der Entdeckung des *Hydrats*  $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dessen Gleichgewicht mit der Theorie übereinstimmt. 4) Die Theorie wurde sodann auf die *Hydrate* von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und auf *Bromammonium-Ammoniak* ( $\text{NH}_4\text{Br}$  mit  $\text{NH}_3$  und mit  $3\text{NH}_3$ ) angewendet. Es ergab sich, daß für alle diese Stoffe der erste Theil der Curve bekannt ist, während die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$  die erste ist, an welcher ein Theil des dritten Zweiges gefunden wurde. 5) Die Theorie findet gleichfalls Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen *Eis* und *Gaslösungen*. Die für die Gashydrate gefundenen Formeln lassen sich auf das Eis anwenden, wenn man dieses als ein Hydrat mit unendlich viel Wasser einführt. Die Gleichgewichtscurven sind Theile des zweiten und dritten Zweiges. 6) Ein Theil der Curve  $(p, t)$  für das Gleichgewicht zweier Stoffe in den drei Phasen: fest, flüssig und gasförmig, ist im Allgemeinen nicht realisirbar, weil eine Zustandsänderung in einer der Phasen vorher eintritt, wodurch ein neues System mit drei Phasen gebildet wird. Diese Umwandlung kann hervorgerufen werden sowohl durch die Verflüssigung des gasförmigen Antheils, wie durch Festwerden der Flüssigkeit, das durch Bildung eines anderen

festen Stoffes oder durch das Auftreten eines der Stoffe im festen Zustande veranlaßt wird (z. B. Eis im Falle der Hydrate). Ich habe bewiesen, daß die beiden letzteren Fälle völlig vergleichbar sind, weil dieselben Formeln gelten, ob der feste Körper einer der Bestandtheile des Systems oder eine chemische Verbindung aus denselben ist. Die einzige Einschränkung muß gemacht werden, daß, im Falle der feste Körper ein Bestandtheil ist, die Gleichgewichtscurve dieses Stoffes in Berührung mit der Flüssigkeit und dem Gase nur einen der Zweige darstellt, welche sich im Schmelzpunkt treffen. 7) Das Auftreten verflüssigten Gases ist bisher nur im ersten Zweige der Curve des Gleichgewichts beobachtet worden, dort, wo sie von der Dampfdruckcurve des verflüssigten Gases geschnitten wird. 8) Das Auftreten eines neuen festen Körpers, oder eines der Bestandtheile im flüssigen Zustande ist gleichfalls bisher nur im ersten Zweige beobachtet worden, wo die Verbindung am reichsten an Gas ist. Es findet statt, wenn diese Curve von einem Zweige der Gleichgewichtscurve des neuen Stoffes geschnitten wird. Bei den untersuchten Beispielen war dies bald der zweite, bald der dritte Zweig. Andere Fälle des Durchschnits wurden vorhergesehen, von denen einige sich bei dem Studium der hydratischen Salze zeigen werden. 9) Die unter 7) und 8) erwähnten Durchschnitte rufen die Bildung eines neuen Systems coexistirender Zustände hervor: ein fester Stoff und zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, oder zwei feste Stoffe und ein Gas. Die Theorie findet auf beide Fälle Anwendung und liefert eine neue Curve ( $p, t$ ), welche im Durchschnittpunkt beginnt; diesen nannten wir den „vierfachen Punkt“, weil er der einzige ist, in welchem vier Phasen zweier Stoffe gleichzeitig bestehen können. Die Theorie umfaßt somit alle möglichen Gleichgewichtszustände zwischen den Stoffen, welche sich aus zwei Bestandtheilen bilden können.

P. de Heen<sup>1)</sup> entwickelte eine *theoretische Formel für die elastische Kraft der Dämpfe als Function der Temperatur*. In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> hat Er für die innere latente Wärme  $Q$

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 165. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 167.



folgende Gleichung gegeben:  $Q = Q_0 (1 - 1,333 \alpha t)$ , worin  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit und  $Q_0$  die innere latente Wärme bei  $0^\circ$  ist. Unter Anwendung der Formel aus der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{Q}{u} = A T \frac{dp}{dt} - A p,$$

worin  $u$  das specifische Volum des Dampfes,  $A$  das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit und  $T$  die absolute Temperatur ist, ergibt sich

$$\frac{Q_0 (1 - 1.333 \alpha t)}{u} = A T \frac{dp}{dt} - A p.$$

Nimmt man die Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte als richtig an, wonach

$$u = \frac{p_0 u_0 (1 + \Delta t)}{p}$$

( $\Delta$  ist der Ausdehnungscoefficient der Gase) und setzt  $a = 273$ , so folgt nach einigen Umformungen durch Integration

$$p = C T^{1 - \frac{1.33 \alpha a Q_0}{A p_0 u_0}} \dots e^{-\frac{Q_0 \alpha (1 + 1.33 \alpha a)}{T A p_0 u_0}},$$

welches die fragliche Gleichung ist. Die Berechnung giebt Unterschiede bis 10 Procent, doch hält de Heen die Uebereinstimmung für sehr befriedigend wegen der Unsicherheit der zu Grunde gelegten Constanten. Da die Gleichung für  $T = 0$ , den absoluten Nullpunkt, noch endliche Werthe giebt, kann sie nicht genau richtig sein. De Heen formt sie daher um, indem Er die Temperatur von einem bestimmten Punkt ab zählt, und gelangt zu einem Ausdruck, der bei dieser Temperatur auch den Werth Null annimmt. — De Heen verwahrt sich schliesslich gegen den Anspruch, als sollte die von Ihm <sup>1)</sup> entwickelte Theorie der Flüssigkeiten den vorhandenen Thatsachen genau entsprechen, indem fast jedes Gesetz (z. B. das von Mariotte) nur annähernde Geltung habe, und beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über Molekularverhältnisse erst die Grundzüge der vorhandenen Gesetze feststellbar seien.

G. P. Becker <sup>2)</sup> stellte *ein neues Gesetz der Thermochemie* auf, welches das „Gesetz der grössten Wirkung“ von Berthelot als

<sup>1)</sup> JB. f. 885, 1105. — <sup>2)</sup> Sill. Am. Journ. [3] 31, 120.

Specialfall umfassen soll. Derselbe hat in einer vorangehenden Arbeit <sup>1)</sup> ein „Theorem der maximalen Zerstreuung“ (dissipativity) des Inhaltes aufgestellt (und Seiner Meinung nach bewiesen), daß in allen sich bewegenden Systemen eine beständige Tendenz zu Bewegungen von kürzerer Periode vorhanden ist. In der Anwendung auf die Molekularmechanik würde dies Theorem ergeben, daß die Energie der sichtbaren Bewegung sich möglichst in *Wärme*, die Wärme sich möglichst in *Licht* etc. zu verwandeln strebt, wodurch eine Zerstreuung (dissipation) der *Energie* erfolgt. In der Anwendung auf die Thermochemie ergibt das Theorem, daß „die Summe der chemischen und physikalischen Umwandlungen in einem chemisch activen System von der Beschaffenheit ist, daß die höheren Formen der Energie in Wärme, Licht etc. mit größtmöglicher Geschwindigkeit verwandelt werden“. Hierbei macht Becker stillschweigend die Voraussetzung, daß chemische *Verwandtschaft* eine Energieform höherer Ordnung als Wärme und Licht darstelle. Die Anwendung auf geologische Erscheinungen, welche Derselbe folgen läßt, ist so unbestimmter Natur, daß ein Auszug unthunlich erscheint.

J. A. Groshans <sup>2)</sup> hat eine *Anwendung des Gesetzes der Densitätszahlen* <sup>3)</sup> auf einen Fall der *Thermochemie* mitgetheilt. Die Verbrennungswärme  $V$  der Paraffine läßt sich darstellen durch die Formel  $V = 33\,333 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2}$ , wo  $p$  die Zahl der Kohlenstoffatome,  $q$  die der Wasserstoffatome und  $n = p + q$  ist. Folgende Tabelle zeigt den Vergleich dieser Formel mit der Erfahrung, indem  $q/2$  berechnet wurde:

	$V$ beob.	$V \cdot \frac{n}{a}$	$\frac{q}{2}$
Wasserstoff, $H_2$ . . . . .	68 400	342	1,03 statt 1
Methan, $CH_4$ . . . . .	211 930	662	1,99 „ 2
Aethan, $C_2H_6$ . . . . .	370 440	987	2,96 „ 3
Propan, $C_3H_8$ . . . . .	529 210	1323	3,97 „ 4
Trimethylmethan, $C_4H_{10}$ . . .	687 190	1659	4,98 „ 5
Tetramethylmethan, $C_5H_{12}$ . .	847 110	2057	6,17 „ 6
Diisopropyl, $C_6H_{14}$ . . . . .	999 200	2379	7,04 „ 7

Die Formel ist in der Form  $V = 33\,333 \frac{a}{n} x$  auch auf andere

<sup>1)</sup> Sill. Am. Journ. [3] 31, 115. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 497. — <sup>3)</sup> JB. f. 1892, 31; f. 1894, 46 ff.

Stoffe anwendbar; für die *Olefine* ist wie für die *Paraffine*  $x = \frac{q}{2}$ , für Aether  $x = \frac{q}{2} - 1$ , ebenso für Alkohole, wofür gleichfalls im Original Beispiele gegeben werden.

D. Tommasi, der sich noch immer nicht überzeugen läßt, daß „Sein“ *Gesetz der thermischen Constanten*<sup>1)</sup> mit dem vor vierzig Jahren von Hefs aufgestellten Gesetz der Thermoneutralität identisch ist, hat<sup>2)</sup> dasselbe auf die *Bildungswärmen* einer Reihe von Pikraten, Phtalaten, Iso- und Terephtalaten und Chloraten angewandt.

Sp. U. Pickering<sup>3)</sup> hat über den *Einfluß der Temperatur auf die chemische Verbindungswärme* eine ausgedehnte Abhandlung veröffentlicht, welche sich auf die Lösungswärmen der *Salze*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{LiSO}_4$  bezieht. Die Bestimmungen beziehen sich auf Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $25^\circ$  und sind sehr zahlreich, so daß sie nicht sämtlich wiedergegeben werden können; des Vergleiches mit den Messungen Anderer halber seien die Lösungswärmen bei etwa  $18^\circ$  verzeichnet:

$\text{MgSO}_4$	20425 cal.	$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$	9709 cal.
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 3863 „	$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 13728 „
$\text{CuSO}_4$	16222 „	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	— 88 „
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— 2762 „	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	— 19158 „
$\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2$	11471 „	$\text{K}_2\text{SO}_4$	— 6467 „
$\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 9962 „	$\text{LiSO}_4$	6353 „

Seine allgemeinen Ergebnisse stellt Pickering wie folgt zusammen: 1) Die *Lösungswärme* eines *Salzes* bei verschiedenen Temperaturen wird nicht durch eine gerade Linie, sondern durch eine Curve, oder allgemein, eine Reihe von Curven dargestellt. 2) Jede dieser Curven weist wahrscheinlich auf die Existenz eines neuen Hydrats in der Lösung hin. 3) Die Bildung höherer *Hydrate* bei steigender Temperatur scheint nicht stattzufinden, wenn diese sich der Schmelztemperatur des hydratischen Salzes nähert, wie beim Glaubersalz. 4) Aus den beständigen Aende-

1) JB. f. 1882, 134. — 2) Bull. soc. chim. [2] 45, 141. — 3) Chem. Soc. Journ. 49, 260.

rungen der Wärmetönungen, welche die Auflösung bei verschiedenen Temperaturen begleiten, folgen ähnliche Aenderungen für die *specifischen Wärmen* der *Salzlösungen*, indem diese nur innerhalb engbegrenzter Temperaturintervalle constant bleiben oder sich gleichförmig ändern. 5) Aehnliche Aenderungen erfährt die *Verbindungswärme* von Salz mit Krystallwasser. 6) Daraus folgt, daß die *specifische Wärme* eines solchen Salzes nicht constant, und auch nicht genau gleich der Summe der specifischen Wärmen von wasserfreiem Salz und Eis ist, sondern gewöhnlich etwas kleiner. 7) Die allgemeine Tendenz zwischen  $20^\circ$  und  $23^\circ$  ist auf eine Zunahme der Bindungsenergie des Wassers gerichtet. 8) Jede Temperatur, bei welcher von dem Salz in der Lösung ein höheres *Hydrat* gebildet wird, ist durch eine *Abnahme* der *Verbindungswärme* zwischen Salz und Krystallwasser in festem Zustande bezeichnet. 9) Die Verbindungswärme bei der Vereinigung zweier Salze zu einem *Doppelsalz* unterliegt Aenderungen von derselben Beschaffenheit wie die bei der Verbindung von Salz mit Wasser, 10) Die Aenderungen der Verbindungswärme zweier Salze ist von entgegengesetzten Aenderungen der Verbindungswärme für das Doppelsalz und Krystallwasser begleitet. 11) Viele der untersuchten Salze zeigen theilweise ähnliche Curven, doch besitzt jedes besondere Eigenthümlichkeiten. 12) Die Eigenthümlichkeiten der einfachen Salze scheinen bis zu einem gewissen Grade bei den Doppelsalzen, welche sie bilden, wiederzukehren. So zeigen beide Magnesiumsalze ein Ansteigen der Curve bei  $22^\circ$ , beide Kupfersalze plötzliche Richtungsänderungen. Zum Schluß verwahrt sich Pickering gegen eine zu weitgehende Verallgemeinerung dieser Schlüsse, da die Versuche sich auf Stoffe beziehen, die nicht nur demselben Typus, sondern auch derselben Classe dieses Typus angehören.

A. Figuier<sup>1)</sup> hat von Neuem die *Bildung der Salpetersäure in der Flamme* beobachtet. Daneben wurde das Auftreten von *Cyan* als Cyanwasserstoff constatirt. Letzteres stammt nicht aus dem Leuchtgase, da auch gereinigtes Gas die Reaction gab.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 337 aus Journ. Pharm. Chim. [6] 13, 374.

Wohl aber ist sein Auftreten an das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff als Ruß u. dergl. geknüpft.

G. W. Whipple<sup>1)</sup> beschreibt die *Prüfung von Thermometern beim Gefrierpunkt des Quecksilbers*, welche im Observatorium zu Kew angewendet wird, um Alkohol-Thermometer, die in kalten Gegenden zu meteorologischen Beobachtungen dienen sollen, in Bezug auf ihre Gradeintheilung zu controliren.

Sp. U. Pickering veröffentlicht<sup>2)</sup> Bemerkungen über das Kalibrieren und Aichen von *Quecksilberthermometern*, welche nicht eben viel Neues enthalten. Derselbe berechnet<sup>3)</sup> die wahrscheinlichen *Versuchsfehler bei der Ausführung calorimetrischer Messungen*. Die Ergebnisse sind individueller Natur; sie gelten für die benutzten Thermometer und Calorimeter und zeigen sich abhängig von der Geschicklichkeit des Experimentators. Ferner macht Derselbe<sup>4)</sup> Mittheilungen über feine *calorimetrische Thermometer*. Er beschreibt einen längst bekannten Kunstgriff, den Umfang eines Thermometers durch Abwerfen eines Theils des Quecksilbers in eine obere Kugel zu erweitern. Ebenso beschreibt Er von Neuem die früher von Pfaundler und Platter<sup>5)</sup> beobachtete Trägheit im Einstellen, welche das Arbeiten mit Thermometern von sehr feinem Kaliber und großem Gefäße umständlich und unzuverlässig macht.

W. N. Shaw<sup>6)</sup> mißt, um die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der festen Punkte an *Quecksilberthermometern* zu umgehen, den Dampfdruck des Wassers in einem Raume, welcher das Thermometer enthält, und leitet aus diesem mittelst Regnault's Tabellen die wahre Temperatur ab. Dazu bestimmt Er die Wasserdampfmenge, welche in einem gegebenen Luftvolum enthalten ist, durch Absorption in Trockenröhren, welche vor und nach dem Versuche gewogen werden, und erhält daraus den Dampfdruck  $e$  (in Centimetern) nach der Formel:

$$e = \frac{76 (1 + \alpha t)}{\Delta d} \cdot \frac{w}{V} \cdot \frac{B - e}{B - E} \cdot \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t},$$

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 27. — <sup>2)</sup> Dasselbst 180. — <sup>3)</sup> Dasselbst 324. — <sup>4)</sup> Dasselbst 330. — <sup>5)</sup> JB. f. 1869, 93. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 24 aus Cambr. Phil. Trans. 14.

worin  $V$  das Volum des Aspirators,  $T$  seine Temperatur und  $E$  der zugehörige Dampfdruck ist.  $B$  bedeutet den Barometerstand,  $\Delta$  die Dichte der Luft bei  $0^\circ$  und  $d$  die des Wasserdampfes,  $t$  ist endlich die Temperatur der Luft und  $w$  das Gewicht des aufgefundenen Wassers. Die zu bestimmenden Gröfsen  $e$  und  $t$  kommen allerdings auch rechts vor, doch nur als Correctionen, so dafs ein angenäherter Werth genügt. Es mag fraglich erscheinen, ob die Methode praktisch ist, da die Erhaltung einer constanten Temperatur während des Versuches eine unumgängliche Bedingung ist, die man nicht leicht erfüllen kann.

A. W. Clayden <sup>1)</sup> bemerkt zu einer Notiz von Clark <sup>2)</sup> über die Bestimmung des *Quecksilbervolums* in einem fertigen *Thermometer* aus dem Volumgewichte des Instrumentes nach der Formel  $V_1 = V(S - S_2)/S_1 - S_2$ , worin  $V_1$  das Volum des Quecksilbers,  $S_1$  sein specifisches Gewicht,  $V$  das Volum des Thermometer,  $S$  sein specifisches Gewicht und  $S_2$  das specifische Gewicht des Glases ist, dafs dieselbe einen Fehler enthalte und durch

$$V_1 = \frac{V(S - S_2)}{S_1 - S_2 \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}}$$

ersetzt werden müsse, in welcher  $\alpha$  der

Ausdehnungscoefficient des Glases,  $\beta$  der des Quecksilbers und  $t$  die Temperatur ist, bei welcher das Quecksilber das ganze Thermometer anfüllt.

R. Fuess <sup>3)</sup> berichtete über eine anomale Erscheinung an einem *Luftthermometer*, dessen metallenes Gefäß eine im Verhältniß zum Inhalte sehr grofse Oberfläche besafs. Der Druck in einem solchen stieg bei der Erwärmung auf  $100^\circ$  um 30,90 cm, statt, wie berechnet, um 28,01 cm. Bei der Wiederholung des Versuches wurde die Steighöhe immer geringer, ohne aber auf ihren normalen Werth herabzugehen. Aehnliches zeigte sich an einem Thermographen mit gleichfalls metallennem langcylindrischem Gefäfse. Fuess erklärt die Erscheinung durch Lösung verdichteter Luft von den Metallflächen; für das Herab-

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 248. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 118. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 90 aus Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 274.

sinken des Druckes bei 100° weist Er keinen Grund anzugeben. Ein Ersatz der Luft durch Stickstoff ändert nichts an der Erscheinung.

Grassi<sup>1)</sup> beschreibt ein neues, sehr empfindliches *Luftthermometer*. Dasselbe besteht aus einem Luft und eine Sperrflüssigkeit enthaltenden Gefäße und einem Steigrohre. Das Steigrohr, in welches die Flüssigkeit bei der Ausdehnung der Luft durch die Wärme gedrückt wird, ist aber nicht wie gewöhnlich senkrecht nach oben geführt, sondern verläuft abwärts geneigt. Dadurch wird, wenn die Sperrflüssigkeit in das Steigrohr tritt, der Druck, unter dem das Gas steht, nicht vergrößert, sondern verkleinert, und es erfolgt eine um so stärkere Verschiebung des Flüssigkeitsfadens, je größer die Neigung ist. Bei einem bestimmten Winkel wird das System unstabil; bis dahin kann aber jeder Grad von Empfindlichkeit erreicht werden. Als Sperrflüssigkeit dient Amylalkohol (Petroleum wäre vielleicht noch passender. W. O.). Ein ausgeführtes Instrument gab für  $\frac{1}{300}$  Grad einen Millimeter Ausschlag.

K. Olszewski<sup>2)</sup> hat verschiedene *Gasthermometer* bei niederen Temperaturen verglichen. Stickstoff und Sauerstoff weichen von Wasserstoff zwischen — 32,5° und — 151,0°<sup>3)</sup> um höchstens — 1,0° und — 2,1° ab; ersterer blieb bei — 146,8° nur um — 1,9° gegen Wasserstoff nach. Da die kritische Temperatur von Stickstoff — 146° und von Sauerstoff — 118,8° ist, so wird nach der Analogie geschlossen, daß ein *Wasserstoffthermometer* bis — 220° nicht mehr als um 1° fehlerhaft sein könne.

T. C. Mendenhall<sup>4)</sup> stellt ein *Differential-Widerstandsthermometer* aus einem großen Quecksilberthermometer, dessen Capillare etwa 1 mm weit ist, her, indem Er durch die Capillare einen feinen Platindraht von etwa 0,08 mm Durchmesser zieht, dessen unteres Ende in der Kugel befestigt ist, während das obere Ende ebenso wie das Quecksilber des Thermometers mit

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 387. — <sup>2)</sup> Dasselbst 679. — <sup>3)</sup> Wahrscheinlich ein Druckfehler für 115,0°. — <sup>4)</sup> Chem. News 53, 293.

Zuleitungen versehen ist. Ein elektrischer Strom geht durch das Quecksilber, soweit dieses reicht, und dann weiter durch den dünnen Platindraht. Da dessen Widerstand weit gröfser ist, als der der Quecksilbersäule, so nimmt mit steigender Temperatur der Gesamtwiderstand ab und umgekehrt, nach der Formel  $R_t = R_0 - [S(1 - kl) - g]t - (ks - gh)t_2$ , worin  $R_t$  und  $R_0$  die gesammten Widerstände bei  $t^0$  und  $0^0$ ,  $S$  und  $g$  die Widerstände der Länge eines Grades vom Draht und vom Quecksilber,  $k$  und  $h$  die Temperaturcoefficienten von Platin und von Quecksilber bedeuten. Die Formel ist nicht ganz streng, aber von genügender Annäherung. Der Apparat soll namentlich zu meteorologischen Messungen, für Erdtemperaturen und dergleichen, dienen, da man die Bestimmungen damit im Laboratorium machen kann. Die Empfindlichkeit kann durch passende Dimensionsverhältnisse beliebig gesteigert werden; statt des Galvanometers kann man sich in der Wheatstone'schen Brücke bei der Bestimmung des Widerstandes des Telephons bedienen. Mendenhall meint, dafs eine Messung in weniger als einer Minute ausgeführt werden könne. — Hierzu schlägt S. Evershed<sup>1)</sup> vor, statt des einen Drahtes deren zwei in der Thermometerröhre aufzuspannen. Dadurch wird nicht nur die Empfindlichkeit mehr als doppelt so grofs, sondern die Formel wird auch einfacher, indem sie die Gestalt  $R_t = R_0 - 2st(1 + kt)$  erhält. Ausserdem kann die zugehörige Wheatstone'sche Brücke unmittelbar eine Theilung nach Temperaturen erhalten, so dafs jede Rechnung vermieden wird.

Immisch<sup>2)</sup> beschreibt ein *Thermometer*, welches aus einer mit einer Flüssigkeit gefüllten, gekrümmten Röhre besteht, die an einem Ende befestigt ist. Die Volumänderung der Flüssigkeit bei Temperaturänderungen bedingt Gestaltänderungen der Röhre, welche das freie Ende derselben bewegen. Die Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen.

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 60. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 679 aus Nature 34, 334.



H. C. C. Maisch<sup>1)</sup> giebt Anweisungen zur *Bestimmung von Schmelzpunkten* pharmaceutischer Artikel, die nichts wesentlich Neues enthalten.

A. Siwoloboff<sup>2)</sup> bringt zur *Siedepunktsbestimmung* kleiner Mengen Flüssigkeit diese in eine unten verschälerte und zugeschmolzene Röhre, die an dem Thermometer befestigt wird, und sodann das Ganze in ein durchsichtiges Bad, wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Um das Sieden zu erleichtern, wird in die Flüssigkeit eine Capillare gestellt, die man kurz über dem unteren Ende in der Flamme hat zusammenfallen lassen, wodurch ein kleines Luftbläschen in der erwärmten Flüssigkeit festgehalten wird.

H. Wild<sup>3)</sup> hat neue Versuche über die Bestimmung der wahren *Lufttemperatur* angestellt, die sich auf die bei meteorologischen Temperaturmessungen zu beobachtenden Mafsnahmen beziehen. Am besten dient ein gut ventilirtes Blechgehäuse zur Aufnahme des Thermometers, oder es wird ein Thermometer mit vergoldeter Kugel durch die Luft geschwungen.

H. Bailey<sup>4)</sup> beschreibt einen *Apparat zur Erhaltung constanter Temperaturen bis 600°*, welcher aus einem Gasofen mit selbstregulirender Heizung besteht. Im Ofen befindet sich das Gefäß eines Luftthermometers, welches durch eine Capillare mit einem zweischenkeligen Manometer in Verbindung steht. Der freie Schenkel des Manometers ist mit einem Zuführungs- und Abführungsrohre für Leuchtgas in gebräuchlicher Weise so versehen, daß die Erhebung des Quecksilbers über einen gewissen Stand den Gaszufluß abschließt. Das Manometer gestattet die Temperatur in bekannter Weise zu berechnen.

G. P. Grimaldi<sup>5)</sup> hat über die *Wärmeausdehnung einiger Flüssigkeiten* unter verschiedenem Druck eine Abhandlung veröffentlicht. Die allgemeinen Ergebnisse sind, daß die Ausdeh-

---

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Trans. [3] 17, 351. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 795. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 390; aus Rep. f. Meteorol. 10, 1, 1885. — <sup>4)</sup> Chem. News 54, 302. — <sup>5)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 524; aus Atti d. R. Ac. dei Lincei, Rct. 1886, 231.

nung mit wachsender Temperatur schnell zunimmt, mit wachsendem Druck abnimmt, und zwar beim *Aether* genau proportional dem Druck.

A. Bartoli und E. Stracciati.<sup>1)</sup> veröffentlichen über die *Beziehung der thermischen Ausdehnung zur kritischen Temperatur* polemische und kritische Bemerkungen gegen Thorpe und Rücker<sup>2)</sup>.

J. Joly<sup>3)</sup> beschreibt eine *Anwendung der Condensation zur Calorimetrie*. Wird in gesättigten Dampf einer Flüssigkeit von der Temperatur  $t_2$  ein Körper von der Temperatur  $t_1$  hineingebracht, so verdichtet sich auf ihm eine Flüssigkeitsmenge  $w$ , welche gegeben ist durch  $WC(t_2 - t_1) = w\lambda$ , worin  $W$  das Gewicht des Körpers,  $C$  seine spezifische Wärme und  $\lambda$  die latente Dampfwärme der Flüssigkeit bedeutet; daraus läßt sich die *spezifische Wärme*  $C$  des Körpers berechnen, wenn die Dampfwärme  $\lambda$  bekannt ist. Der Versuch wird ausgeführt, indem der Körper in einen Träger von Platin gelegt wird, der mittelst eines feinen Drahtes an der Wage hängt und unten eine kleine Schale zur Aufnahme der Wassertropfen trägt. Nach Herstellung des Gleichgewichts wird derselbe mit einem Gefäße von dünnem Metall umgeben, welches mit einer Oeffnung zum freien Durchtritt des Drahtes versehen ist. Alsdann wird Dampf aus einem kleinen Kessel in das Gefäß geleitet und die Gewichtszunahme bestimmt; das Gewicht wird bald constant und ist danach der Versuch zu Ende. Die Anfangstemperatur muß vorher abgelesen werden,  $\lambda$  und  $t_2$  entnimmt man unter Rücksicht auf den herrschenden Barometerstand aus den Tabellen von Regnault. Auch muß Rücksicht auf die Verschiedenheit des Auftriebes in Luft und Wasserdampf genommen werden.

Joly schildert die Methode als bequem in der Ausführung. Die Genauigkeit der Uebereinstimmung bei wiederholten Versuchen übertrifft die von Regnault nach der Mischmethode erreichte.

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 533. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 199. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 266; Lond. R. Soc. Proc. 41, 248, 352.

F. Fischer<sup>1)</sup> hat ein verbessertes *Calorimeter* zur Bestimmung des Heizwerthes von *Brennmaterialien* beschrieben. Die Verbesserung besteht wesentlich darin, daß die Verbrennungsgase statt durch eine Schraubenröhre, wie bei Favre und Silbermann<sup>2)</sup>, durch ein flaches Gefäß geleitet werden, in welchem sie durch eingesetzte Wände gezwungen werden, einen längeren Weg zurückzulegen. Die übrigen Einzelheiten sind ohne Zeichnung schwer verständlich zu machen.

L. Boltzmann<sup>3)</sup> giebt eine Anweisung, um die Correctionen bei den *Beobachtungen am Bunsen'schen Eiscalorimeter* nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.

Eine Modification des Bunsen'schen *Eiscalorimeters*, welche B. Stewart<sup>4)</sup> beschreibt, ist eher als Modification des Favre-Silbermann'schen<sup>2)</sup> Quecksilbercalorimeters zu bezeichnen, da es aus einem solchen besteht, dessen äußere Umgebung durch Eis bei constanter Temperatur gehalten wird.

Pionchon<sup>5)</sup> hat *calorimetrische Studien über Metalle bei hohen Temperaturen* begonnen. Zur Temperaturmessung dient das calorimetrische Verfahren, nach welchem eine Platinkugel von der fraglichen Temperatur in Wasser abgekühlt wird; die abgegebene Wärme ist nach Violle<sup>6)</sup> dargestellt durch  $q = 0,0317t + 0,000006t^2$ . Um sich zu überzeugen, daß in Seinen Erhitzungsapparaten die Platinkugel und der Untersuchungskörper die gleiche Temperatur haben, stellte Er Vergleichsversuche mit zwei *Platinstücken* an, welche befriedigende Uebereinstimmung gaben. Eine *Platin-Iridiumlegirung* mit 10 Procent Iridium hatte genau die *specifische Wärme* des Platins, die nach Violle auch das reine Iridium besitzt. Eine *Platin-Palladiumlegirung* zeigte eine abweichende specifische Wärme, welche indessen derjenigen gleich war, welche sich aus der der Bestandtheile berechnet. Es gilt somit auch für diese Legirung das von Regnault aufgestellte Gesetz, daß die

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 402 aus Ztschr. d. Ver. d. Ingenieure 30, 44. —

<sup>2)</sup> Siehe Favre, JB. f. 1872, 62. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 232, 125. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 566 aus Rep. Brit. Assoc. 1883, 432. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 675. — <sup>6)</sup> JB. f. 1877, 95.

Metalle in den *Legirungen* ihre specifische Wärme beibehalten. Der *calorimetrischen Untersuchung des Eisens bei hohen Temperaturen* hat Pionchon<sup>1)</sup> eine spätere Abhandlung gewidmet. Die Versuche wurden mit weichem Eisen von Berry ausgeführt, welches nur Spuren von Silicium und Kohle enthält und beim plötzlichen Abkühlen keine Spur von Erhärtung zeigt. Für die zwischen  $t^0$  und  $0^0$  abgegebene Wärmemenge gilt folgende Formel:  $q = 0,11012t + 0,00002533t^2 + 0,0000005467t^3$ ; dieselbe verliert bei  $660^0$  ihre Gültigkeit, bei welcher Temperatur  $q$  viel schneller zu wachsen beginnt. Zwischen  $660^0$  und  $723^0$  kann man setzen  $q = 0,57803t - 0,0014360t^2 + 0,0000011950t^3$ .

Von  $723^0$  bis  $1000^0$  endlich ist die Zunahme von  $q$  proportional der Temperatur:  $q = 0,218t - 39$ . Die specifische Wärme hat den doppelten Werth angenommen. *Kupfer* zeigt nichts von diesen Eigenthümlichkeiten, woraus hervorgeht, daß sie nicht durch Versuchsfehler begründet sind. Andererseits verhielt sich *Eisenschwamm*, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff bei heller Rothglühhitze erhalten, durchaus wie Eisen von Berry.

Hierzu bemerkt E. Becquerel<sup>2)</sup>, daß bei  $600^0$  *Eisen* gleichfalls eine andere bemerkenswerthe Aenderung erleidet, indem es seine *magnetischen* Eigenschaften verliert. *Nickel* thut dies bei  $400^0$  und *Kobalt* in Weißglühhitze; es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei diesen Temperaturen ähnliche thermische Unregelmäßigkeiten auftreten.

A. Winkelmann<sup>3)</sup> hat über die *Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur* eine Untersuchung ausgeführt, die von ausschließlich physikalischem Interesse ist.

M. Ballo<sup>4)</sup> hat die *Wärmeleitfähigkeit einiger Baumaterialien* bestimmt, indem Er ein bleiernes Dampfrohr spiralförmig in das fragliche Material einbettete und das in gegebener Zeit aus durchgeleitetem Dampf condensirte Wasser maß. In der Abhandlung macht sich eine auffällige Unkenntniß der in Betracht kommenden Umstände geltend; so werden die Dimensionen der erwärmten Masse

---

1) Compt. rend. 102, 1454. — 2) Compt. rend. 102, 1457. — 3) Ann. Phys. [2] 29, 68. — 4) Dingl. pol. J. 260, 275.

als gleichgültig angesehen. Auch wundert sich Ballo darüber, daß nach wenigen Stunden die Temperatur an allen Stellen der untersuchten Blöcke constant wird, „trotzdem aber noch Wärme in gleichbleibender Menge durchgeleitet wird“, und kann sich diese Thatsache nur durch eine Fortpflanzung der Wärme in schlechten Leitern vermöge einer Art Strahlung erklären (W. O.)

A. Batelli<sup>1)</sup> hat im Anschluß an ältere Versuche von Tomlinson gezeigt, daß durch *Magnetisirung* die *Wärmeleitung* des *Eisens* geringer wird. Die Einzelheiten haben ausschließlich physikalisches Interesse.

*Thermische Nachwirkungen bei Metallen*<sup>2)</sup> sind von der deutschen Normal-Aichungs-Commission gemacht worden. Gehärtete *Stahl*gegenstände verkleinern ihre Dimensionen, wenn sie erwärmt (z. B. auf 100°) und wieder auf ihre frühere Temperatur abgekühlt werden, und zwar um so mehr, je höher die Erwärmung war. Auch bei Zimmertemperatur allein finden solche Verkürzungen statt. — *Messing*stäbe zeigen sich nach dem Erwärmen länger, als sie vorher waren; ein Meterstab nahm um 0,07 mm zu. Diese Verlängerung begann nach einiger Zeit zurückzugehen, doch war nach zwei Jahren die frühere Länge nicht erreicht. Messingene Hohlmasse verkleinerten sich bei der Aufbewahrung.

G. Weidmann<sup>3)</sup> verglich die *elastische und thermische Nachwirkung* verschiedener *Glassorten*. Bekanntlich nehmen elastische Körper, wenn man sie deformirt hat, nach der Entlastung nicht alsbald ihre frühere Form an, sondern behalten einen Theil der Deformation bei, der sich nur langsam verliert. Ebenso nimmt erwärmtes Glas beim Abkühlen auf seine frühere Temperatur nicht gleich wieder sein früheres Volum ein, sondern behält einige Zeit ein grösseres bei; letztere Erscheinung bedingt die Nullpunktänderungen der *Quecksilberthermometer*. Weidmann zeigt nun, daß beide Erscheinungen insofern im Zusammenhange stehen, als Glas von gröfser, resp. geringer thermischer Nachwirkung auch grofse, resp. geringe elastische Nachwirkung zeigt, und umgekehrt.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 780. — <sup>2)</sup> Dingl. pol. J. 262, 333. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 214.

H. Kopp<sup>1)</sup> prüfte auf Grundlage einiger Messungen von P. de Heen<sup>2)</sup> Seine früher aufgestellten *Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen*. Nach denselben ist die Molekularwärme einer Verbindung  $C_h H_h O_o X_x$  gegeben durch den Ausdruck  $c. 1,8 + h. 2,3 + 0,4 + x. 64$ , worin X für alle Elemente steht, deren Atomwärme 6,4 beträgt<sup>3)</sup>. Die Berechnung der von de Heen untersuchten Stoffe nach dieser Formel giebt Resultate, welche mit denen der Messung übereinstimmen. Einzelne Ausnahmen werden discutirt, wobei sich für die betreffenden Stoffe auch noch andere auffällige Beziehungen ergeben, welche entweder Messungsfehler oder ein abnormes Verhalten der Stoffe wahrscheinlich machen. Das von Berthelot<sup>4)</sup> inzwischen untersuchte Chloralhydrat stimmt mit der obigen Formel.

Dugald Clerk<sup>5)</sup> macht Mittheilungen über die *specifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen*. Von Mallard und Le Chatelier<sup>6)</sup>, sowie von Berthelot und Vieille<sup>7)</sup> ist diese Gröfse in der Weise bestimmt worden, daß dieselben explosive Gasgemenge in einem geschlossenen Cylinder verbrannten und durch eine Registrirvorrichtung den höchsten erreichten Druck bestimmten. Indem Sie aus diesem die entsprechende Temperatur berechneten, konnten Sie aus letzterer und der bekannten Verbrennungswärme des Gemenges seine specifische Wärme erfahren. Clerk wiederholte die Versuche unter Anwendung eines Indicators, welcher nicht nur das Druckmaximum aufzeichnet, sondern den ganzen Verlauf der Druckänderung erkennen läßt. Aus den erhaltenen Diagrammen ergiebt sich in einzelnen Fällen ein relativ langes Andauern des größten Druckes. Daraus wird geschlossen, daß im Augenblick, wo dieser eben erreicht ist, die Verbrennung nicht vollständig sein kann, denn sonst müfste der Druck wegen der Abkühlung sofort nach Erreichung des Maximums schnell abfallen. Wenn aber die Verbrennung nicht vollständig ist, so fällt damit die Grund-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 813. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 118. — <sup>3)</sup> JB. f. 1864, 44. — <sup>4)</sup> JB. f. 1877, 125. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 5, 11. — <sup>6)</sup> JB. f. 1881, 1089. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 183.

lage der oben erwähnten Rechnungen, und die von den französischen Forschern gezogenen Schlüsse, daß die spezifische Wärme der fraglichen Gase (O, H, N,  $H_2O$  u. s. w.) bei  $2000^\circ$  bis auf das Doppelte oder Dreifache des Werthes bei niederen Temperaturen ansteige, werden unhaltbar.

H. W. Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup> hat die *Lösungen der Bromwasserstoffsäure*, sowie das *Hydrat  $HBr \cdot 2H_2O$*  thermisch untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält die *spezifische Wärme* der Lösungen  $HBr \cdot nH_2O$  unter C, und unter M deren Molekularwärme

n	200,	100,	50,	20,12,	10,	7,01,	5,69,	4,92,	4,85,	4,65,	4,013,
	2,92,	2,72,	2,48,	2,0,	1,84.						
M	35,66,	17,70,	870,	338,5	160,5,	111,7,	91,7,	79,8,	78,9,	76,3,	
	66,4,	49,9,	46,8,	44,2,	41,5,	43,6.					
C	0,9688,	0,9402,	0,8876,	0,7641,	0,6154,	0,5397,	0,5005,	0,4711,			
	0,4694,	0,4640,	0,4340,	0,3742,	0,3608,	0,3524,	0,3553,	0,3827.			

Die Zahlen stimmen gut mit älteren Bestimmungen von Thomsen und Marignac<sup>2)</sup>. In der Nähe von  $HBr \cdot 2H_2O$  erreichen die Werthe ein Minimum.

Die Verdünnungswärmen der Lösungen  $HBr \cdot nH_2O$  in  $200 - nH_2O$  sind die folgenden (bei  $15^\circ$ ):

n	$HBr \cdot nH_2O, 200 - nH_2O$	$HBr, nH_2O$
0	20 000 cal.	0 cal.
1,84	64 740 "	13 260 "
2,00	60 180 "	13 920 "
2,25	5 350 "	14 650 "
2,50	4 800 "	15 200 "
2,75	4 300 "	15 700 "
3	3 850 "	16 150 "
4	2 700 "	17 300 "
5	2 100 "	17 900 "
6	1 600 "	18 400 "
7	1 200 "	18 800 "
8	1 100 "	18 900 "
10	1 000 "	19 000 "

Die letzte Columne enthält die Absorptionswärmen von  $HBr$  in  $nH_2O$ . Wenn man das feste Hydrat  $HBr \cdot 2H_2O$  von  $-15,5^\circ$  in Wasser von  $10^\circ$  auflöst, so werden 1778 cal. entbunden. Das

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 323. — <sup>2)</sup> Vergl. auch die Werthe für Chlorwasserstoffsäure: JB. f. 1870, 95 ff. (Thomsen) und daselbst, 105 ff. (Marignac).



flüssige Hydrat von derselben Temperatur giebt 4823 cal., so daß die Schmelzwärme — 30,45 cal. beträgt. Für die Bildung des festen Hydrats bei  $-15^{\circ}$  folgt 16 920 cal. Hieraus werden die Transformationswärmen des Hydrats berechnet.

Durch einige Abweichungen der Beobachtungen von der Theorie veranlaßt, hat Derselbe <sup>1)</sup> (wie im Anschluß an obige Untersuchungen zu bemerken ist) ein *neues Hydrat des Bromwasserstoffs* entdeckt. Dasselbe entsteht aus dem früher bekannten  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wenn Bromwasserstoffgas darauf unter verstärktem Druck einwirkt. Die mit großen Schwierigkeiten verbundene Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch Berücksichtigung dieses Hydrats und seiner Dissociationsverhältnisse ergab sich eine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, soweit sich entsprechende Rechnungen oder Schätzungen ausführen ließen. Das Gleiche gilt für die Anwendungen der Theorie auf die *Hydrate von schwefliger Säure, Chlor und Brom* <sup>2)</sup>, wobei gleichfalls die Form der *Dissociationscurven* sich nur qualitativ verfolgen läßt.

L. Pebal und H. Jahn <sup>3)</sup> haben die *specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen* zum Zwecke einer genaueren Kenntniß des explosiven Antimons, welches bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromantimon entsteht, untersucht. Da dieses bereits bei  $35^{\circ}$  sich zersetzt, so mußte das zur Bestimmung erforderliche Temperaturintervall nach unten verlegt werden. Zu dem Zwecke wurde die Temperatur der festen *Kohlensäure* von Neuem bestimmt und gleich  $-79,90^{\circ}$  gefunden.

Reines *Antimon* hatte die specifische Wärme

zwischen	$33^{\circ}$ und	$0^{\circ}$	0,0495	5,99
"	$0^{\circ}$ "	$-21^{\circ}$	0,0486	5,88
"	$-21^{\circ}$ "	$-76^{\circ}$	0,0499	6,04

Daneben sind die Atomwärmen verzeichnet.

*Antimontrichlorid* ergab die specifische Wärme

zwischen	$33^{\circ}$ und	$0^{\circ}$	0,110
"	$0^{\circ}$ "	$-21^{\circ}$	0,100
"	$-21^{\circ}$ "	$-77^{\circ}$	0,102

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 863. — <sup>2)</sup> Dasselbst 5, 380. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 584.



: *Antimontribromid* ergab

zwischen	33° und	0°	0,0709
"	0° "	— 21°	0,0613
"	— 21° "	— 80°	0,0640

Explosives *Antimon* aus Antimonchlorid wurde vor und nach der Zersetzung untersucht; es ergab

			vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	aus $\text{SbBr}_3$
zwischen	33° und	0°	0,0559	0,0553	0,0588
"	0° "	— 20°	0,0516	0,0520	0,0565
"	— 20° "	— 75°	0,0540	0,0538	0,0603

Daher ändert sich die Wärmecapazität nicht durch den Uebergang aus der explosiven in die gewöhnliche Modification. Zieht man die Atomwärme des Antimons von der der Verbindungen ab, so bleibt für die *Atomwärme* des *Chlors* zwischen den angegebenen Temperaturen 6,345, 5,62 und 5,72, und für die des *Broms* 6,52, 5,40, 5,67. Auffällig ist die Zunahme der Zahlen bei sehr tiefen Temperaturen. Indessen ist diese später als von Versuchsfehlern herrührend erkannt worden <sup>1)</sup>.

Eine Mittheilung von Pionchon <sup>2)</sup> enthält die Bestimmung der *specifischen Wärmen* und *Schmelzwärmen* von *Silber*, *Zinn*, *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt*. In der nachstehenden Tabelle stehen unter  $q$  die von dem erhitzten Metalle zwischen 0° und  $t^\circ$  abgegebenen Wärmemengen, unter  $\gamma$  die wahren specifischen Wärmen bei der Temperatur  $t$ .

<i>Silber</i>	0°	bis	907°	$\begin{cases} q = 0,0578 t + 0,000\,004\,4 t^2 + 0,000\,000\,006 t^3 \\ \gamma = 0,0578 + 0,000\,008\,8 t + 0,000\,000\,018 t^2 \end{cases}$	
				$\begin{cases} q = 0,0748 t + 17,20 \\ \gamma = 0,0748 \end{cases}$	
<i>Zinn</i>	232,7°	"	1100°	$\begin{cases} q = 14,375 + 0,061\,29 t - 0,000\,010\,47 t^2 \\ \gamma = 0,061\,29 - 0,000\,020\,95 t + 0,000\,000\,010\,34 t^2 \end{cases}$	
				$\begin{cases} q = 0,110\,12 t + 0,000\,025\,33 t^2 + 0,000\,000\,054\,67 t^3 \\ \gamma = 0,110\,12 t + 0,000\,050\,67 t + 0,000\,000\,164\,0 t^2 \end{cases}$	
<i>Eisen</i>	0°	"	660°	$\begin{cases} q = 0,5780 t - 0,001\,436 t^2 + 0,000\,001\,195 t^3 \\ \gamma = 0,5780 - 0,002\,872 + 0,000\,003\,585 t^2 \end{cases}$	
				$\begin{cases} q = 0,218 t - 39 \\ \gamma = 0,218 \end{cases}$	
	660°	"	720°	$\begin{cases} q = 0,198\,87 t - 23,44 \\ \gamma = 0,198\,87 \end{cases}$	
				$\begin{cases} q = 0,198\,87 t - 23,44 \\ \gamma = 0,198\,87 \end{cases}$	

<sup>1)</sup> Mündliche Mittheilung von L. Pebal an W. O. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1122.

<i>Nickel</i>	0°	bis	230°	$\begin{cases} q = 0,10836 t + 0,00002233 t^2 \\ \gamma = 0,10836 + 0,00004466 t \end{cases}$
	230°	"	400°	$\begin{cases} q = 0,183493 t - 0,000282 t^2 + 0,000000467 t^3 \\ \gamma = 0,183493 - 0,000564 t + 0,000001400 t^2 \end{cases}$
	400°	"	1159°	$\begin{cases} q = 0,099 t + 0,00003375 t^2 + 6,55 \\ \gamma = 0,099 + 0,00006175 t^1) \end{cases}$
<i>Kobalt</i>	0°	"	890°	$\begin{cases} q = 0,10584 t + 0,00002287 t^2 \\ \gamma = 0,10584 + 0,00004573 t + 0,0000000219427 t^3 \end{cases}$
	890°	"	1150°	$\begin{cases} q = 0,124 t + 0,00004 t^2 - 14,8 \\ \gamma = 0,124 t + 0,00008 t \end{cases}$

Das Silber hat im festen und flüssigen Zustande fast die gleiche specifische Wärme,  $\gamma_{800} = 0,076$ ;  $\gamma_{100} = 0,0748$ . Flüssiges Zinn ändert zwischen 250° und 1100° seine specifische Wärme nur von 0,0580 bis 0,0758, also viel weniger, als die zusammengesetzten Flüssigkeiten. — Die magnetischen Metalle erfahren allotrope Umwandlungen, *Eisen* bei 660° bis 720°, und bei 1050°; *Nickel* zwischen 220° und 400°, *Kobalt* bei 300°. Bei denselben Temperaturen scheinen die magnetischen Eigenschaften zu verschwinden. — Die specifische Wärme der *Kohle* wurde ferner bestimmt und in Uebereinstimmung mit den Messungen von Weber gefunden. Schliesslich machte Er einige Bemerkungen über die beschränkte Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit.

R. Schiff<sup>2)</sup> hat die *specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen* in eingehender Weise untersucht. Die Stoffe wurden in einer Platinflasche von kreuzförmigem Querschnitt (zum Behufe schneller Wärmeabgabe) mittelst der Dämpfe geeigneter Flüssigkeiten erwärmt und alsdann in einem Calorimeter abgekühlt, welches 500 ccm Wasser enthielt. Die Flasche diente als Rührer; ein Thermometer in derselben, welches vor der Uebertragung in das Calorimeter entfernt wurde, gab die Anfangstemperatur. Die Beobachtungsfehler betragen durchschnittlich nicht über 0,5 Proc. Auf die Darstellung reiner Präparate wurde die äußerste Sorgfalt verwandt. Insbesondere ist die Entfernung der letzten Spuren Wasser von Wichtigkeit,

<sup>1)</sup> Diese Zahl, oder die entsprechende 0,00003375 ist durch einen Druckfehler entstellt. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 300.

da dieses die specifische Wärme sehr bedeutend erhöht. Die Resultate sind von unerwarteter Einfachheit. Alle Fettsäureester,  $C_nH_{2n}O_2$ , haben bei gleichen Temperaturen gleiche specifische Wärme, entsprechend der Formel  $C_{t-t'} = 0,4416 + 0,00044(t + t')$ , worin  $C_{t-t'}$  die mittlere specifische Wärme zwischen den Temperaturen  $t$  und  $t'$  darstellt; die wahre specifische Wärme  $k_t$  bei  $t^0$  beträgt  $k_t = 0,4416 + 0,00088t$ . Es wurden im Ganzen 27 verschiedene Ester untersucht, welche sich dem erwähnten Gesetze mit aller Strenge fügen. Die Ester der Benzoësäure haben specifische Wärmen, die durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

<i>Benzoësäure-Methyläther</i> . . . .	$k_t = 0,3630 + 0,000750t$
<i>Benzoësäure-Aethyläther</i> . . . .	$k_t = 0,3740 + 0,000750t$
<i>Benzoësäure-Propyläther</i> . . . .	$k_t = 0,3830 + 0,000750t$

Die Constanten sind also verschieden, die Aenderungscoefficienten dagegen gleich. Geometrisch werden die specifischen Wärmen der drei Stoffe durch drei parallele Gerade dargestellt. Aehnlich verhalten sich die Phenoläther:

<i>Phenol-Methyläther</i> und <i>Kresol-Methyläther</i> .	$k_t = 0,4054 + 0,00086t$
<i>Xylenol-Methyläther</i> . . . . .	$k_t = 0,4170 + 0,00086t$
<i>Phenol-Aethyläther</i> und <i>Phenol-Propyläther</i> .	
und <i>Kresol-Aethyläther</i> . . . . .	$k_t = 0,4288 + 0,00086t$

Die Aenderungscoefficienten sind sämmtlich gleich. Gleiches gilt für die aromatischen Kohlenwasserstoffe:

<i>Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol</i> . . . .	$k_t = 0,3834 + 0,0010430t$
<i>Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen</i> . .	$k_t = 0,3929 + 0,0010430t$
<i>Propylbenzol, Cymol</i> . . . . .	$k_t = 0,4000 + 0,0010430t$

Ebenso verhalten sich die Säuren der Fettreihe:

<i>Essigsäure, Propion- und Buttersäure</i> . .	$k_t = 0,4440 + 0,001418t$
<i>Isobutter- und Isovaleriansäure</i> . . . . .	$k_t = 0,4352 + 0,001418t$

Die Ameisensäure macht eine Ausnahme; für sie gilt  $k_t = 0,4966 + 0,000709t$ . Der Aenderungscoefficient ist gerade halb so groß, wie bei den anderen Säuren. — Die Alkohole hat Schiff nicht von zuverlässiger Reinheit (namentlich in Bezug auf Wasser) erhalten. — Durch Benutzung der von Elsässer<sup>1)</sup> bestimmten specifischen Volume und der von Pawlewski<sup>2)</sup> ge-

1) JB. f. 1883, 71. — 2) JB. f. 1882, 109.

messenen absoluten Siedetemperaturen gelangt Schiff zu dem Satze: Gleiche Volume der *Fettsäureester* haben bei gleichen Bruchtheilen ihrer absoluten kritischen Temperaturen gleiche *Wärmecapacität*. Schliesslich erörtert Derselbe an seinem Beobachtungsmateriale die Gültigkeit einiger von P. de Heen<sup>1)</sup> aufgestellter Sätze mit negativem Resultat. Dieser<sup>2)</sup> findet dagegen Seine Sätze in bester Uebereinstimmung mit Schiff's Messungen, für die Er dabei viel grössere Beobachtungsfehler voraussetzt, als Dieser zugestanden hat.

Von W. Spring<sup>3)</sup> ist eine ausgedehnte Arbeit *über die Wärme der Legirungen von Blei und Zinn* erschienen. Die beiden Metalle wurden in den Atomverhältnissen 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 gemischt und derart untersucht, daß je 100 g in einem Tiegel von feinem Porcellan auf 400° erhitzt wurden, worauf Er die Abkühlungszeit von 10 zu 10 Graden bestimmte; die untere Temperaturgrenze war 100°. Wiederholte Versuchsreihen gaben auf 1200 bis 1500 Secunden nur wenige Secunden Abweichung. Die *specifischen Wärmen* der Metalle wurden vorher besonders bestimmt und ergaben sich wie folgt:

Blei . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 17^{\circ} \text{ bis } 108^{\circ} \\ 0,03050 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13^{\circ} \text{ bis } 197^{\circ} \\ 0,03195 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} \text{ bis } 292^{\circ} \\ 0,03437 \end{array} \right.$
Zinn . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 21^{\circ} \text{ bis } 109^{\circ} \\ 0,05506 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} \text{ bis } 197^{\circ} \\ 0,05876 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 24^{\circ} \text{ bis } 169^{\circ} \\ 0,05716 \end{array} \right.$

Die *Schmelzwärme* des Bleies wurde zu 5,320, die specifische Wärme des flüssigen Metalls zu 0,04096 gefunden; für Zinn sind die entsprechenden Werthe 14,651 und 0,0637. Beim Abkühlen der geschmolzenen Legirungen sind die durch Strahlung austretenden Wärmemengen anfangs den Temperaturüberschüssen proportional. Bei  $\text{Pb}_6\text{Sn}$  und  $\text{Pb}_5\text{Sn}$  zeigt sich eine erste Unregelmässigkeit bei 297,5°, wo die Temperatur einige Zeit stehen bleibt. Dies findet in so ausgesprochener Weise bei keiner der anderen Legirungen statt. Die Legirungen zwischen  $\text{PbSn}$  und  $\text{Pb}_3\text{Sn}$  einerseits,  $\text{PbSn}_4$  andererseits erstarren alle ziemlich gleichförmig zwischen 175° und 179° ( $\text{PbSn}_4$  bei 183°), wo die Temperatur

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 167. — <sup>2)</sup> Belg. Acad. Bull. 12, 416. — <sup>3)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 355; Bull. soc. chim. [2] 46, 255.

wieder stationär bleibt.  $\text{PbSn}_3$  und  $\text{PbSn}_6$  lassen keine stationäre Temperatur erkennen. — Aus der Berechnung der von den Legirungen abgegebenen Wärmen geht hervor, daß diese viel größer sind, als die in den einzelnen Bestandtheilen enthaltenen. Die beiden Metalle müssen sich also unter *Abkühlung* mischen. Spring nimmt an, daß hierbei größere Molekelgruppen in kleinere zerfallen, wozu Arbeit verbraucht werde.

W. Peddie<sup>1)</sup> unterzieht die Aenderung des *Schmelzpunktes* durch Druck einer theoretischen Betrachtung, aus welcher Er folgert, daß es auch für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine *kritische Temperatur* gebe, dergestalt, daß nur oberhalb derselben der feste Körper unter jedem möglichen Druck verflüssigt werden kann, wenn er dabei (wie Eis) sein Volum beim Flüssigwerden verringert. Für Körper, welche wie *Paraffin* sich beim Schmelzen ausdehnen, soll es ebenso eine kritische Temperatur geben, unterhalb deren es allein möglich ist, ihn durch Druck aus dem flüssigen Zustande in den festen überzuführen.

B. J. Gossens<sup>2)</sup> hat den *Schmelzpunkt des Eises* bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre untersucht. Von J. Thomsen<sup>3)</sup> war der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt zu 0,0075 berechnet, von W. Thomson<sup>4)</sup> zu 0,0076 bis 0,0072 experimentell bestimmt worden, indem stärkere Drucke angewandt wurden. Für den Druck Null hat Zeuner den Schmelzpunkt auf etwa 1° berechnet. Gossens berechnete Seinerseits, daß derselbe noch etwas niedriger als 0,00075 sein müsse. Um die Frage experimentell zu entscheiden, benutzte Er eine kleine Kette von zwei Thermoelementen, deren unpaarige Löthstellen innerhalb eines kleinen Gefäßes sich befanden, welches Eis enthielt, und in welchem der Druck durch Auspumpen der Luft bis auf etwa 5 mm aufgehoben werden konnte. Es wurde ein Ausschlag an dem mit der Thermokette verbundenen Galvanometer beobachtet, welcher einer Temperaturdifferenz von 0,0066° entsprach; die Zahl ist um 0,001° kleiner als die von Thomson gefundene,

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 344. — <sup>2)</sup> Arch. Néerland. 20, 449. — <sup>3)</sup> JB. f. 1850, 47. — <sup>4)</sup> Dasselbst.

stimmt also in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messung genügend mit der Theorie.

G. W. A. Kahlbaum<sup>1)</sup> theilt, um *weitere*<sup>2)</sup> *Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt* beizubringen, einige Versuche mit besonders construirten Apparaten mit, welche darthun, daß weder Seine Druck-, noch Seine Temperaturmessungen mit erheblichen Fehlern behaftet seien. Er hält demgemäß Seine<sup>3)</sup> Behauptung aufrecht, daß die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter einem bestimmten Druck kocht (der Kochpunkt), verschieden sei von der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit Dampf von dem fraglichen Drucke aussendet (Siedepunkt).

Derselbe<sup>4)</sup> stellt zur Widerlegung erfahrener Angriffe<sup>5)</sup> die *Kochpunkte der fetten Säuren* zusammen, wie sie von Ihm, Landolet, Richardson, Ramsay und Young beobachtet worden sind, und weist auf die Uebereinstimmung Seiner Messungen mit denen der drei letzten Autoren hin.

Die Abhandlungen von J. A. Groshans<sup>6)</sup> über den Zusammenhang zwischen absolutem *Siedepunkt*, den „*Densitätszahlen*“ und dem *Molekularvolum* sind nunmehr ziemlich gekürzt auch an einem anderen Orte<sup>7)</sup> erschienen.

D. M. Raoult<sup>8)</sup> untersucht den *Einfluss der Concentration auf den Erstarrungspunkt der Lösungen*. Das Gesetz von Blagden (1788), nach welchem der Erstarrungspunkt proportional der Concentration sinkt, erleidet häufige Ausnahmen. Rüdorff<sup>9)</sup> hat eine Formel gegeben, um im Falle wasserhaltiger Salze aus diesen Abweichungen die Zahl der mit dem Salze verbundenen Wasseratome zu berechnen; indessen giebt die Rechnung unsichere Resultate, da z. B. Rüdorff für Chlorcalcium die Formel  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de Coppet<sup>10)</sup> dagegen  $\text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  berechnet hat. Raoult sieht daher von jeder Rücksicht auf den hypothetischen Wassergehalt ab, und bestimmt die Beziehung zwischen dem rohen Erniedrigungscoefficienten  $c/p$ , worin  $c$  der Erstarrungspunkt

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 943. — <sup>2)</sup> Siehe JB. f. 1884, 186 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 192. —

<sup>4)</sup> Ber. 1886, 2863 — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 193; f. 1885, 149 ff. — <sup>6)</sup> JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 ff., 67; auch f. 1885, 51, 148. — <sup>7)</sup> Ber. 1886, 490, 974. — <sup>8)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 289; vergl. JB. f. 1885, 98. — <sup>9)</sup> JB. f. 1871, 34. — <sup>10)</sup> Dasselbst 30.

und  $p$  der Gehalt auf 100 Theile Wasser ist, und der Erstarrungstemperatur. Ist das Gesetz von Blagden richtig, so muß eine Curve, deren Abscissen die  $c$  und deren Ordinaten die  $c/p$  sind, eine der Abscissenaxe parallele Gerade sein. Im Allgemeinen zeigen sich die entsprechenden Curven gekrümmt in der Nähe von  $0^\circ$  und ziemlich geradlinig bei niederen Temperaturen. — Wenn der geradlinige Theil parallel der Abscissenaxe verläuft, so kann man schließen, daß der Stoff, da er dem Gesetze von Blagden folgt, sich in der Lösung in wasserfreiem Zustande befindet, und daß die GröÙe seiner Molekeln durch die Verdünnung keine Aenderung erfährt. — Ist der geradlinige Theil ansteigend, d. h. nimmt die Erstarrungstemperatur schneller ab, als der Gehalt zunimmt, so ist der Stoff mit Wasser verbunden; die Menge desselben kann nach der Formel von Rüdorff gefunden werden. — Ist der geradlinige Theil absteigend, so läßt das (wie schon wiederholt ausgesprochen worden ist; W. O.) darauf schließen, daß in der Lösung der Stoff eine mit zunehmender Verdünnung fortschreitende Zerlegung in einfachere Molekeln erfahre. Nimmt man an, daß der Zerfall proportional der Erstarrungstemperatur sich ändere, so ergibt sich für die Curve eine Gleichung ersten Grades, und die nach  $0^\circ$  verlängerte Gerade schneidet die Ordinatenaxe in einem Punkte, welche den Erniedrigungscoefficienten des völlig zerfallenen Stoffes angiebt. An den geradlinigen Theil der Curven schließt sich in der Nähe von  $0^\circ$  ein krummliniger, welcher aufsteigend verläuft. Nach den eben entwickelten Vorstellungen kann er durch einen beginnenden chemischen oder physikalischen Zerfall der Stoffe erklärt werden. — Gemenge geben, wie schon Blagden fand, die Summe der Einzelerniedrigungen. Findet dies nicht statt, so läßt die Abweichung jedesmal auf eine Wechselwirkung zwischen den Stoffen schließen. Die Bestimmung der *molekularen* Erniedrigung, des Products des Erniedrigungscoefficienten mit dem Molekulargewicht, macht im ersten Falle keine Schwierigkeit, wo die Curve parallel der Abscissenaxe verläuft. In den beiden anderen Fällen erhält man den gesuchten Werth, wenn man den geradlinigen Theil der Curve



bis zur Ordinatenaxe verlängert, in der Ordinate für  $0^{\circ}$ . Auf diese Weise erhält man vier Gruppen, innerhalb welcher die molekularen Erniedrigungen übereinstimmende Werthe haben; dieselben sind: Organische Stoffe 19,2; Salze einwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 34,6; Salze einwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren 39,8; Salze zweiwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 45,2.

Früher hatte Raoult statt dieser Zahlen die folgenden gegeben <sup>1)</sup>: 18,5, 33,4, 40,0 und 45,0.

F. M. Raoult hat früher <sup>2)</sup> ein Gesetz aufgestellt, dafs eine Molekel eines Stoffes, gelöst in 100 Mol. eines anderen Stoffes, den *Erstarrungspunkt* desselben um etwa  $0,62^{\circ}$  herabdrückt. Er hat nun die Gültigkeit des Erstarrungsgesetzes auf *Thymol* und *Naphtalin* ausgedehnt <sup>3)</sup>. Ersteres erstarrt bei  $48,55^{\circ}$ , letzteres bei  $80,10^{\circ}$ . Die molekulare Erniedrigung, welche organische Stoffe aller Art, sowie Metalloidchloride in Thymol hervorbrachten, war annähernd gleich und betrug im Mittel 92 (d. h. eine Molekel der Stoffe würde bei Voraussetzung der Proportionalität zwischen Menge und Erniedrigung des Erstarrungspunktes in 100 Thln. Thymol gelöst eine Erniedrigung von  $92^{\circ}$  veranlassen). Mit Naphtalin wurde eine molekulare Erniedrigung von  $82^{\circ}$  hervorgebracht. *Alkohole* und *Säuren* zeigten indessen nur einen halb so grofsen Werth, welchen Er für anormal hält. Dividirt man die Zahlen durch die resp. Molekulargewichte 150, resp. 128, so ergeben sich die Werthe  $0,61^{\circ}$  und  $0,64^{\circ}$ , so dafs hierdurch das allgemeine Gesetz bestätigt wird.

Ueber einige *thermodynamische Beziehungen* haben W. Ramsay und S. Young <sup>4)</sup> eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht. In einer früheren Abhandlung <sup>5)</sup> haben Sie bemerkt, dafs für einige nahe verwandte Stoffe die absoluten Temperaturen, bei welchen sie gleichen *Dampfdruck* besitzen, in nahezu constantem Verhältnifs stehen. Spätere Forschungen haben ergeben, dafs dies nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes ist,

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 98. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 71. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1307. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 33. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 147.



welches durch die Formel  $R' = R + c(t' - t)$  dargestellt wird. Hierin ist  $R$  und  $R'$  das Verhältniß der absoluten Temperaturen gleichen Dampfdruckes bei verschiedenen Drucken,  $t$  und  $t'$  sind die zugehörigen Temperaturen für einen der beiden Stoffe und  $c$  ist eine Constante, welche kleine positive oder negative Werthe hat, aber auch gleich Null werden kann. Der letzte Fall entspricht der früheren Beziehung. Beim Vergleich von Wasser mit Schwefelkohlenstoff wurde für  $c$  der Werth 0,0006568 erhalten, indem das Verhältniß der absoluten Temperaturen gleichen Drucks von 0,8161 bis 0,8987 zwischen Drucken von 5 bis 500 cm Quecksilber wuchs. Die Temperaturen  $t$  und  $t'$  beziehen sich auf Wasser. Berechnet man nach der Formel die Temperaturen zurück, bei welchen Schwefelkohlenstoff gleichen Druck wie Wasser hat, so ergibt sich als grösste Abweichung (bei 500 cm) 0,4°. Nachstehend sind die Constanten  $c$  für andere Stoffe verzeichnet:

<i>Wasser</i> und <i>Aethylalkohol</i> . . . . .	$c =$	0,0000962
<i>Aethylalkohol</i> und <i>Methylalkohol</i> . . . . .	$c =$	0,0001603
<i>Schwefelkohlenstoff</i> und <i>Aethyläther</i> . . . . .	$c =$	0,0001621
<i>Schwefelkohlenstoff</i> und <i>Aethylenbromid</i> . . . . .	$c =$	0,0001185
<i>Schwefelkohlenstoff</i> und <i>Chloräthyl</i> . . . . .	$c =$	0,0001050
<i>Monochlorbenzol</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,000598
<i>Monobrombenzol</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,000609
<i>Anilin</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,000345
<i>Salicylsäure-Methyläther</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,000459
<i>Monobromnaphthalin</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,000612
<i>Schwefelkohlenstoff</i> und <i>Schwefel</i> . . . . .	$c =$	— 0,0006845
<i>Schwefelkohlenstoff</i> und <i>Aethylen</i> . . . . .	$c =$	0,000274
<i>Wasser</i> und <i>Sauerstoff</i> <sup>1)</sup> . . . . .	$c =$	— 0,0003932
<i>Alkohol</i> und <i>Sauerstoff</i> . . . . .	$c =$	— 0,00040075
<i>Schwefel</i> und <i>Sauerstoff</i> . . . . .	$c =$	— 0,0001652
<i>Essigsäure</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	0,0003186
<i>Feste Essigsäure</i> und <i>Wasser</i> . . . . .	$c =$	— 0,000852

Die Beziehungen gelten nicht nur für Stoffe, welche unzersetzt verdampfen, sondern ebenso für dissociirende. So ist gefunden worden:

---

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Olszewski.

<i>Stickstoffsuperoxyd</i> und Wasser . . . . .	$c = 0$
<i>Chloralalkoholat</i> und Wasser . . . . .	$c = - 0,0005119$
<i>Chloralmethylalkoholat</i> und Wasser . . . . .	$c = - 0,0005392$
<i>Chlorammonium</i> und Wasser . . . . .	$c = - 0,0006667$
<i>Carbaminsaures Ammonium</i> und Wasser . . . . .	$c = - 0,000696$

Diese Thatsache ist sehr bemerkenswerth. Quecksilber schloß sich mit den von Regnault bestimmten Werthen nicht der Formel an; wohl aber gaben eigene Bestimmungen von Ramsay und Young eine gute Uebereinstimmung mit der Formel, so daß Regnault's Zahlen in Zweifel gezogen werden.

In einer dritten Mittheilung<sup>1)</sup> geben Dieselben eine ähnliche Formel für die Gröfse  $dp/dt \cdot t$ , das Product der Druckzunahme für einen Grad mit der absoluten Temperatur  $t$ . Bestimmt man für zwei *Flüssigkeiten* das Verhältniß dieser Producte bei einem gegebenen Druck und nennt es  $R$ , so steht dieser Werth zu einem für einen anderen Druck berechneten analogen Werth  $R'$  in der Beziehung  $R' = R + c(t' - t)$ , welche der Form nach mit der früheren übereinstimmt. Nimmt man die absoluten Temperaturen als Ordinaten und die Werthe der Verhältnisse von  $dp/dt \cdot t$  zweier Flüssigkeiten zu Abscissen, so erhält man Punkte, die ersichtlich in einer Geraden liegen. Die mitgetheilten Tabellen, welche sich auf sieben Flüssigkeitspaare beziehen, zeigen eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, die meist um weniger als ein Procent von einander verschieden sind.

Zu den vorstehenden Untersuchungen haben W. E. Ayrton und J. Perry<sup>2)</sup> Bemerkungen veröffentlicht, des Inhaltes, daß erstens die verschiedenen, von Ramsay und Young aufgestellten Gesetze nicht von einander unabhängig, sondern verschiedene Ausdrücke derselben Beziehung seien, und daß zweitens diese Beziehung mit der Erfahrung im Widerspruche stehe. Insbesondere gebe die als unrichtig erkannte Regel von Dalton, daß gleichen Druckunterschieden gleiche Temperaturunterschiede entsprechen, viel genauere Resultate, als die Formeln der Genannten.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 135. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 255.

Auf diese Bemerkungen von Ayrton und Perry antworten W. Ramsay und S. Young<sup>1)</sup> in einer vierten Abhandlung, daß dieselben sich auf die in ihrer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> veröffentlichte Formel beziehen, welche nur für nahe verwandte Stoffe Geltung habe. Ihre später gegebenen allgemein gültigen Formeln (S. 198) würden dagegen von dieser Kritik nicht betroffen.

Ferner zeigen Sie, daß eine von Unwin<sup>3)</sup> vorgeschlagene Formel  $\frac{t^{n+1}}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \text{Const.}$  sich mit der Erfahrung ziemlich gut in Uebereinstimmung bringen läßt und bestimmen Sie  $n$  für 15 Stoffe. Dieselben sind von Stoff zu Stoff nicht sehr verschieden und bewegen sich zwischen 1,15 und 1,52.

Eine fünfte Abhandlung von W. Ramsay und S. Young über denselben Gegenstand<sup>4)</sup> bezieht sich auf die Messungen der *Dampfdrucke* von *Fettsäureestern*, welche Schumann<sup>5)</sup> ausgeführt hat. Für diese nahe verwandten Stoffe finden Sie Ihr erstes Gesetz bestätigt, daß die *absoluten Temperaturen* gleicher Dampfdrucke in constantem Verhältniß stehen. Indem Sie für 27 verschiedene Ester diese Verhältnisse gegen *Aethylacetat*, welches Sie als Normalsubstanz annehmen, für die Drucke von 130, 76 und 20 cm berechnen, aus diesen Zahlen das Mittel nehmen, und daraus wieder die zugehörigen Temperaturen zurückberechnen, erhalten Sie einmal eine Abweichung von 0,7°, einige Male 0,5°, und sonst lediglich kleinere Unterschiede. Dieselben zeigen schließlic, daß auf Grund dieser Beziehung die Bestimmung des *Siedepunkts* bei gewöhnlichem Druck eines derartigen Esters genügt, um die zu jedem anderen zwischen 20 und 130 cm belegenen Drucke gehörige Siedetemperatur zu berechnen, wobei entweder der Dampfdruck des Wassers oder der eines der Ester bei allen Temperaturen als gegeben angenommen wird.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker<sup>6)</sup> wenden sich in einer Bemerkung über die *Beziehung zwischen dem kritischen Punkt und der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten* gegen die Art der

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 32. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 147. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 299. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 37. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, 61. — <sup>6)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 431.

Benutzung derselben durch Bartoli und Stracciati<sup>1)</sup>. Sie haben Ihre Formel auf Grundlage des von Mendelejeff<sup>2)</sup> gegebenen Ausdehnungsgesetzes  $v_t = 1/(1 - kt)$  entwickelt, welches im Allgemeinen die Wärmeausdehnung gut darstellt, in der Nähe des Siedepunktes aber Abweichungen zeigt, indem  $k$  einen größeren Werth annimmt. Da nun  $1/(1 - kt) = 1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \dots$ , so beanspruchen Bartoli und Stracciati, daß die Constanten der Interpolationsformeln  $v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots$ , deren sich Kopp und andere Autoren bedient haben, die Beziehung  $b = a_2$ ,  $c = a_3$  erfüllen, was nicht stattfindet. Dem gegenüber betonen Thorpe und Rücker, daß man innerhalb der Versuchsfehler die Volume durch Formeln dieser Art ausdrücken könne, deren Constanten ganz verschiedene Werthe haben, die Beziehung braucht also in der zufällig benutzten Formel nicht erfüllt zu sein. Das Gesetz von Mendelejeff sei eine Annäherung, wie das von Boyle, und bedürfe in der Nähe des Siedepunktes und darüber hinaus einer Correction. Wenn daher Bartoli und Stracciati aus der Formel

der Autoren  $T_c = \frac{TV_t - 273}{a(V_t - 1)}$ , worin  $T_c$  die kritische Temperatur,

$V_t$  das Volum bei  $t^0$  und  $a$  eine Constante ist, die nahezu den Werth zwei hat in Bezug auf Wasser bei  $200^0$  und andere weit über ihren Siedepunkt erhitzte Flüssigkeiten falsche Resultate erhalten, so liegt das daran, daß sie die Formel unter Bedingungen anwenden, unter welchen Thorpe und Rücker sie als nicht gültig selbst bezeichnet haben.

C. Vincent und J. Chappuis<sup>3)</sup> haben die *kritischen Temperaturen und Drucke* einiger *Dämpfe* bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die kritischen Temperaturen, die Siedetemperaturen bei gewöhnlichem Druck und den Unterschied beider

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorwasserstoff, HCl . . . . .	51,5 <sup>0</sup>	— 35 <sup>0</sup>	86,5
Chlormethyl, CH <sub>3</sub> Cl . . . . .	141,5 <sup>0</sup>	— 23,7 <sup>0</sup>	165,2
Chloräthyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl . . . . .	182,5 <sup>0</sup>	+ 12,5 <sup>0</sup>	170

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 157; auch Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 98 f. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 379; Ann. Phys. Beibl. 10, 478.

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorpropyl, $C_3H_7Cl$ . . . . .	221°	+ 46,5°	174,5
Ammoniak, $NH_3$ . . . . .	131°	— 38°5	168,5
Methylamin, $NH_2CH_3$ . . . . .	155°	— 2°	157
Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$ . . . . .	163°	+ 8°	165
Trimethylamin, $N(CH_3)_3$ . . . . .	160,5°	+ 9,3°	151,2
Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$ . . . . .	177°	+ 18,5°	158,2
Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$ . . . . .	216°	+ 57°	159
Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$ . . . . .	259°	+ 89°	170
Propylamin, $NH_2(C_3H_7)$ . . . . .	218°	+ 49°	169
Dipropylamin, $NH(C_3H_7)_2$ . . . . .	277°	+ 97,4°	179,6

Der Unterschied ist nicht constant, ebensowenig haben isomere Verbindungen dieselbe kritische Temperatur.

#### Kritische Drucke.

	$P$	$T$	$\frac{273 + T}{P}$
Chlorwasserstoff . . . . .	93	51,5	3,4
Chlormethyl . . . . .	76	141,5	5,7
Chloräthyl . . . . .	54	182,5	8,4
Chlorpropyl . . . . .	49	221	10
Ammoniak . . . . .	113	131	3,6
Methylamin . . . . .	72	155	5,9
Dimethylamin . . . . .	56	163	7,9
Trimethylamin . . . . .	41	160,5	10,5
Aethylamin . . . . .	66	177	6,8
Diäthylamin . . . . .	40	216	12,2
Triäthylamin . . . . .	30	259	17,4
Propylamin . . . . .	50	218	9,8
Dipropylamin . . . . .	31	277	17,7

Das Verhältniß der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck nimmt regelmäfsig mit der Zusammengesetztheit der Molekel zu. Die kritischen Drucke isomerer Verbindungen sind nicht gleich.

W. Ramsay und S. Young<sup>1)</sup> beantworten die Frage: Ergeben die statistische und die dynamische Methode der *Dampfspannkraftsmessung* verschiedene Resultate? in verneinendem Sinne, im Gegensatze zu G. A. F. Kahlbaum<sup>2)</sup>, welcher eine Verschiedenheit behauptet. Sie theilen zu diesem Zweck Messungen an sehr vollkommen gereinigter *Essigsäure* mit, welche zwischen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 69. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 186 ff., f. 1885, 149 u. dieser JB., S. 195.

Drucken von 8,5 bis 188 mm keine Verschiedenheiten der nach beiden Methoden bestimmten Dampfdruckwerthe erkennen lassen. Sie sind der Meinung, daß die Resultate von Kahlbaum sich zum Theil durch Ueberhitzung des Dampfes erklären lassen.

J. W. Mallet<sup>1)</sup> berichtet über *explosives Eis*, welches durch Gefrieren von mit Kohlendioxyd gesättigtem destillirtem Wasser entstanden war, und welches, in einen warmen Raum gebracht, unter starkem Geräusch hasel- bis wallnufsgroße Stücke abschleuderte. Das Verhalten erinnert ganz an das des Quarzes von Branchville, Connecticut, dessen explosive Eigenschaften gleichfalls durch stark verdichtete, theilweise flüssige Kohlensäure verursacht sind. Das Eis war ziemlich klar, doch ließen sich darin Inhomogenitäten erkennen, die von äußerst kleinen Kohlensäuretröpfchen oder -bläschen herrührten.

W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> haben die *thermischen Eigenschaften des Aethyläthers* studirt, und zwar die Flüssigkeitsausdehnung, den Dampfdruck, die Zusammendrückbarkeit im flüssigen und gasförmigen Zustande bestimmt, woraus sich die Dichten des gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärmen durch Rechnung finden ließen. In dieser vorläufigen Notiz wird auf eine spätere ausführliche Abhandlung verwiesen; inzwischen wird mitgetheilt, daß der Aetherdampf bis 0° hinunter eine abnorme, d. h. zu große *Dichte* hat, die sich aber der normalen nähert. Die scheinbare kritische Temperatur des Aethers ist 194,0°, der kritische Druck beträgt 27 060 mm Quecksilber oder 35,61 atm., und 1 g Aether nimmt bei 180° den Raum von 3,60 bis 4 ccm ein.

G. P. Grimaldi<sup>3)</sup> hat eine Prüfung der Formel von van der Waals<sup>4)</sup> für *Thiophen* vorgenommen. Die Constanten der fraglichen Formel, welche bekanntlich die Gestalt  $(p + a/v^2)(v - b) = RT$  hat, sind von R. Schiff<sup>5)</sup> zu  $a = 0,0365$  und  $b = 0,00496$  bestimmt worden. Grimaldi berechnet aus der von Schiff bestimmten Wärmeausdehnung mit Hülfe der entsprechenden Werthe für  $v$  die Constante  $R$  und findet sie mit

---

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 304. — <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. 40, 381. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 63. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 61 f. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1180.

steigender Temperatur (zwischen 0° und 80° C.) von 0,00377 bis 0,00318 abnehmend. Ebenso nehmen die Werthe des inneren Druckes  $a/v^2$  mit steigender Temperatur ab. Daraus zieht Er den (übrigens schon von van der Waals selbst betonten) Schluß, daß auf Flüssigkeiten die fragliche Gleichung sich nicht streng anwenden läßt, und constatirt, daß in Uebereinstimmung mit einer Annahme von Clausius der innere Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Constanten  $a$  und  $b$  glaubt Er die Abweichung nicht zuschreiben zu dürfen.

R. Schiff<sup>1)</sup> hat *Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoffverbindungen* mittelst einer einfachen und zweckentsprechenden Vorrichtung gemessen, deren ohne Zeichnung nicht gut deutlich zu machende Anordnung in der Abhandlung nachgesehen werden muß. Seine Ergebnisse faßt Er in der nachfolgenden Tabelle zusammen.

	$t$	$B$	$r$	$\frac{Mr}{T}$
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$ . . . . .	53,5	753,3	92,2 92,1	20,8
Methylacetat, „ . . . . .	57,3	757,4	94,0 93,9	21,0
Aethylacetat, $C_4H_8O_2$ . . . . .	77,0	759,8	83,0 83,1	20,8
Methylpropionat, „ . . . . .	80,0	760,3	84,2 84,1	20,9
Propylformiat, „ . . . . .	81,2	759,8	85,2 85,3	21,1
Methylisobutytrat, $C_5H_{10}O$ . . . .	92,5	756,5	75,5	21,0
Isobutylformiat, „ . . . . .	98,0	758,9	77,0	21,1
Aethylpropionat, „ . . . . .	98,7	761,8	77,1 77,2	21,0
Propylacetat, „ . . . . .	102,3	759,9	77,3 77,3	20,9
Methylbutytrat, „ . . . . .	102,3	759,8	77,3 77,2	20,9
Aethylisobutytrat, $C_2H_{12}O_2$ . . . .	110,0	757,9	69,2 69,2	20,9
Methylvalerat, „ . . . . .	116,3	758,3	69,9 70,0	20,9
Isobutylacetat, „ . . . . .	116,8	761,3	69,9	20,8
Aethylbutytrat, „ . . . . .	119,0	750,5	71,5	20,9
Propylpropionat, „ . . . . .	122,6	758,6	71,6 71,4	20,9
Isoamylformiat, „ . . . . .	124,0	759,3	71,7 71,6	20,8
Propylisobutytrat, $C_7H_{14}O_2$ . . . .	134,0	759,1	63,9 63,9	20,4
Aethylvalerat, „ . . . . .	134,0	757,9	64,6 64,7	20,6
Isobutylpropionat, „ . . . . .	136,8	760,3	66,0	20,9
Isoamylacetat, „ . . . . .	142,0	756,5	66,3 66,4	20,7
Propylbutytrat, „ . . . . .	143,6	761,4	66,2	20,6

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 338.

	$t$	$B$	$r$	$\frac{Mr}{T}$
Isobutylisobutyrat, $C_8H_{16}O_2$ . . .	148,6	760,3	60,0 59,9	20,4
Propylvalerat, " . . .	155,5	758,2	61,1 61,3	20,5
Isobutylbutyrat, " . . .	156,7	756,4	61,9	20,7
Isoamylpropionat, " . . .	160,5	754,5	63,0 63,1	20,9
Isoamylisobutyrat, $C_9H_{18}O_2$ . . .	168,0	757,7	57,6 57,7	20,6
Isobutylvalerat, " . . .	169,0	760,4	58,0 57,7	20,6
Isoamylbutyrat, " . . .	178,0	761,0	59,3 59,5	20,7
Isoamylvalerat, $C_{10}H_{20}O_2$ . . .	187,5	763,3	56,1 56,3	20,9
Benzol, $C_6H_6$ . . . . .	80,35	765,1	93,4 93,5	20,6
Toluol, $C_7H_8$ . . . . .	110,8	765,4	83,4 83,7	20,0
Aethylbenzol, $C_8H_{10}$ . . . . .	134,7	756,8	76,5 76,3	20,0
m-Xylol, " . . . . .	139,9	766,2	78,3 78,2	20,0
Propylbenzol, $C_9H_{12}$ . . . . .	157,2	754,0	71,7 71,8	20,0
Mesitylen, " . . . . .	162,7	757,3	71,8 71,7	19,8
Pseudocumol, " . . . . .	168,0	763,8	72,8 72,8	19,8
Cymol, " . . . . .	175,0	751,6	66,2 66,4	19,8

Unter  $t$  stehen die Siedetemperaturen bei dem Barometerstand  $B$ ;  $r$  sind die Verdampfungswärmen. Die letzte Spalte entspricht einer von Trouton<sup>1)</sup> aufgestellten Beziehung, nach welcher die molekulare *Verdampfungswärme*  $Mr$  proportional der absoluten Temperatur des *Siedepunktes* ist; dieselbe bestätigt sich mit großer Annäherung. Aus der bekannten Gleichung  $r = A T(u - u') dp/dT$ , worin  $A = 1/425$ ,  $u$  das Volum des Dampfes,  $u'$  das der Flüssigkeit ist, folgt, wenn  $u'$  vernachlässigt und  $u = \frac{1}{273} \cdot \frac{p_0 T}{p \cdot D_0 M}$  gesetzt wird ( $D_0 =$  spec. Gewicht des Wasserstoffs bei  $p_0$  und  $0^\circ$ ,  $T =$  absolute Temperatur,  $M =$  Molekulargewicht):

$$\frac{Mr}{T} = \frac{A}{273 D_0} T \frac{dp}{dT},$$

und da das erste Glied constant ist, ist es auch das zweite.

Eine Aufstellung von de Heen<sup>2)</sup>, nach welcher die molekulare Verdampfungswärme umgekehrt proportional dem Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit bei  $0^\circ$  sein soll, erweist sich ziemlich gut mit der Erfahrung übereinstimmend. Daraus folgt

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 200. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 167.



weiter, dass der erwähnte Ausdehnungscoefficient auch der absoluten Siedetemperatur (bei gewöhnlichem Druck) umgekehrt proportional ist. Dies gilt aber nur innerhalb noch verwandter Stoffe derselben Gruppe, und lässt sich nicht verallgemeinern.

F. Meissner<sup>1)</sup> hat die beim Benetzen *pulverförmiger Körper* auftretende *Wärmetönung* zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Es ergab sich regelmässig eine Erwärmung als Folge der Benetzung, unabhängig von der Natur und Temperatur des Pulvers und der Flüssigkeit; der Betrag derselben war aber ziemlich ungleichförmig, selbst bei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen. Es wurde benetzt: *Kieselsäure* mit Wasser, Benzol, Amyl- und Aethylalkohol; *Stärke*, *Schmirgel* und *Magnesia* mit Wasser; *Magnesia* mit Benzol. Von diesen Stoffen gab Kieselsäure bei weitem die stärkste Wärmeentwicklung; die anderen Pulver viel weniger. Mit Glaspulver konnte keine Erwärmung beobachtet werden. — Bei der Anwendung von Wasser machte es keinen Unterschied, ob die Benetzung unterhalb oder oberhalb des Dichtemaximums ( $+4^{\circ}$ ) ausgeführt wurde. Eine Wiederholung der Versuche mit dem Eiscalorimeter führte gleichfalls zu keinen allgemeinen Beziehungen. Durch die grössere Empfindlichkeit der Methode könnten Erwärmungen auch beim Glaspulver nachgewiesen werden. Bei der Zusammenfassung der Resultate erörtert Meissner die verschiedenen Möglichkeiten der Erklärung, schliesst sowohl die durch Reibung, als durch Verdichtung, als durch chemische Vorgänge aus und stellt eine solche durch Quellung als zweifelhaft hin. Als letzte Möglichkeit erscheint Ihm ein physikalisch-chemischer Process, durch welchen potentielle *Molekularenergie* in *Wärme* übergeht, und der sich auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Körper beschränkt.

Ueber die *Absorption des Chlors durch Kohle* und über dessen Verbindung mit Wasserstoff haben Berthelot und Guntz<sup>2)</sup> einige thermochemische Versuche angestellt. Veranlassung dazu bot eine Mittheilung von Melsens, nach welcher eine mit Chlor gesättigte Holzkohle in einem Wasserstoffstrome Chlor-

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 114. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 138.

wasserstoff unter starker Wärmeabsorption bildet. Es wurde zuerst Bäckerkohle im Chlorstrome ausgeglüht und dann im Calorimeter mit Chlor behandelt. Die Condensationswärme betrug 6780 cal. für ein Atom Chlor, etwa doppelt so viel, als die Verdampfungswärme des Broms und Jods. Da die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs 22 000 cal. beträgt, erklärt die Condensation nicht die von Melsen's beobachtete Wärmeabsorption. Letztere hat ihren Grund darin, daß durch den Wasserstoffstrom eine große Menge Chlor aus der Kohle verdrängt wird, wodurch die Condensationswärme desselben wieder gebunden wird. Auf 1 Mol. Cl enthielt das austretende Gas etwa 7 At. Cl, woraus sich eine *Wärmeabsorption* von etwa = 32 400 cal. berechnet.

A. Schrauf<sup>1)</sup> hat die *thermischen Constanten des Schwefels*, d. h. den Einfluß der Temperatur auf die Axen- und Winkelverhältnisse der rhombischen Schwefelkrystalle, einem sehr eingehenden Studium unterworfen. Ein Auszug der 56 Seiten langen Abhandlung ist nicht ausführbar; der Inhalt derselben wird aus dem folgenden Satze klar werden: „Das wichtigste Ergebnis.... besteht in der Erkennung des Satzes, daß bei Grundstoffen ein multiples Verhältniß zwischen den Zahlen der Parameter und deren Increment, dem Ausdehnungskoeffizienten, besteht.“

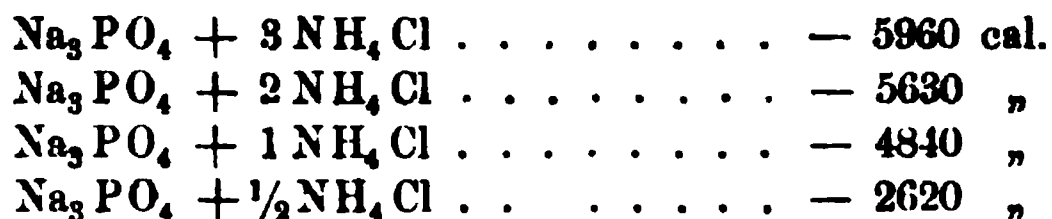
Von A. Joly<sup>2)</sup> ist eine *thermochemische Untersuchung der Unterphosphorsäure* ausgeführt worden. Der Autor betrachtet dieselbe als zweibasische Säure und die Zahlen beziehen sich daher auf die Molekulargröße  $H_2PO_3$ . Die *Lösungswärme* der krystallisirten Säure,  $H_2PO_3 \cdot H_2O$ , ist — 1100 cal., die der überschmolzenen 3300, so daß die *Schmelzwärme* — 4400 cal. beträgt. Die normale Säure  $H_2PO_3$  löst sich mit 3850 cal., für die Bildung des *Hydrats* aus fester Säure und festem Wasser folgt daher 3500 cal. Bei der Neutralisation mit Natron wurde erhalten:

	$\frac{1}{2}$ Aeq. Natron	7 570 cal., für je $\frac{1}{2}$ Aeq.	7570
1	"	"	15 050 " " "
$1\frac{1}{2}$	"	"	21 360 " " "
2	"	"	27 110 " " "
3	"	"	27 650 " " "

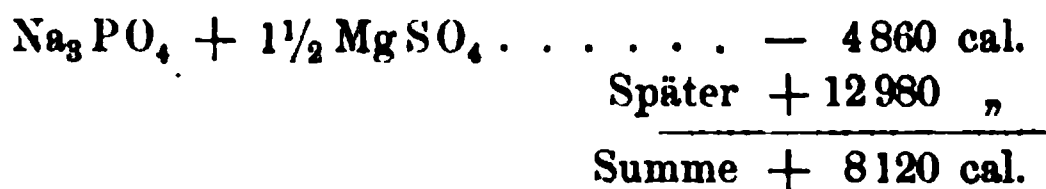
<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 321. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 259.

Mit 2 Aeq. Natron hört die Wirkung fast vollständig auf. Die etwas grossen Werthe der *Neutralisationswärme* schliessen sich den bei den anderen Säuren des Phosphors und Arsens beobachteten an.

Berthelot <sup>1)</sup> hat thermochemische Untersuchungen über die *Phosphate* im Anschluß an frühere <sup>2)</sup> Untersuchungen ausgeführt. *Trinatriumphosphat* gab mit *Chlorammonium* folgende Wärmetönungen:

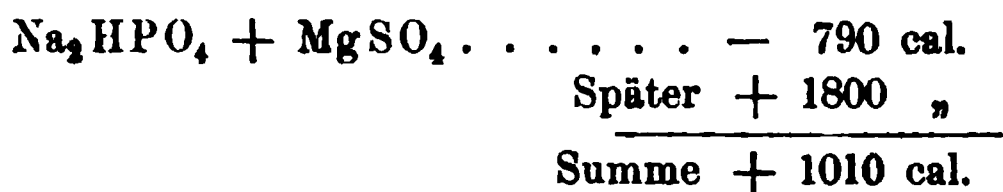


Die Wirkung rührt daher, daß sich Chlornatrium und Ammoniumphosphat bildet; das letztere wird stark durch das Lösungswasser zerlegt. Trinatriumphosphat und *Magnesiumsulfat* geben zuerst einen amorphen Niederschlag, der nach fünf bis sechs Minuten krystallinisch wird; die Wärmetönungen sind:



Mit *Chlormagnesium* wird  $- 4440$  und  $+ 12180$  cal., Summe  $7740$  cal., beobachtet. Somit ist die Neutralisationswärme von *Magnesiumhydroxyd* mit gelöster Phosphorsäure (zu  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ) gleich  $57800$  cal. für das amorphe,  $83000$  cal. für das krystallinische Salz.

Mit gewöhnlichem Natriumphosphat wurde gefunden:



Die Neutralisationswärme von *Magnesiumphosphat* <sup>3)</sup> ist daher  $25300$  cal. und  $27100$  cal., je nach dem Zustande des Salzes. Mit Trinatriumphosphat und *Chlorbaryum* wurde bei der Bildung des amorphen Salzes keine Wärmetönung beobachtet; die Krystallisation entwickelt  $32320$  cal. (für  $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ); die Neutralisationswärme wird

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 911. — <sup>2)</sup> JB. f. 1875, 69. — <sup>3)</sup>  $\text{MgHPO}_4$ .

68 400 und 100 800 cal. *Chlorstrontium* giebt mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — 1760 cal. für das amorphe, 14 180 cal. für das krystallisirte Salz. Die *Neutralisationswärme* ist 65 400 und 97 400 cal. für  $\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . *Chlorcalcium* liefs nur das amorphe Phosphat entstehen, dessen *Neutralisationswärme* 64 000 cal. ist. *Chlormangan* gab mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — 4970 cal. für den amorphen Niederschlag, die Krystallisation entwickelt 3270 cal., Summe — 1700 cal., oder für  $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$  — 3400 cal. Die *Neutralisationswärme* ist 45 800 cal. für das amorphe, 52 400 cal. für das krystallisirte Salz. Berthelot ist der Meinung, dafs der Umwandlung der amorphen Salze in krystallinische eine entsprechende Aenderung in der Constitution der Phosphate parallel gehe, indem die „alkoholische“ Function der Säurehydroxyde in eine andere übergehe, welche der normalen dreibasischen Säuren entspreche.

A. Joly<sup>1)</sup> hat die Erscheinungen bei der Fällung *zweiwerthiger Metallchloride*, mit gewöhnlichem *phosphorsaurem Natron*,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , eingehender untersucht. Es entstehen zunächst amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche in kürzerer oder längerer Frist krystallinisch werden und dann der Formel  $\text{Me HPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Mit *Chlorcalcium* werden zunächst — 2920, alsdann beim Krystallinischwerden + 2870 cal. beobachtet, so dafs die Gesamtwirkung fast Null ist; daraus ergibt sich die *Neutralisations- und Präcipitationswärme* der entstandenen Verbindung  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf die gelösten Componenten, gleich 26 900 cal. Mit *Chlorbaryum* sind die Wärmetönungen 0 und 1210 cal., woraus die *Neutralisationswärme* 27 800 folgt. *Arsensaures Natrium* giebt mit Chlorbaryum — 100 und + 600 cal., woraus die *Neutralisationswärme* der Verbindung sich zu 28 400 cal. ergibt. *Chlorstrontium* und phosphorsaures Natron lassen drei Phasen erkennen, denen die Wärmetönungen — 1860, + 5950 und — 5920 cal. entsprechen. Die *Neutralisationswärme* der krystallisirten Verbindung  $\text{SrHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist demnach 25 200 cal. Mit *Manganchlorid* konnte eine krystallinische Verbindung im Calorimeter nicht

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1197.

vollständig erhalten werden; die Wärmetönung war  $-3410$  cal. *Saures unterphosphorsaures Natrium*,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ , gab mit Chlorbaryum zuerst einen schleimigen Niederschlag ohne Wärmeentwicklung; dasselbe krystallisirte alsbald zu dem entsprechenden *Barytsalz*,  $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , unter Entwicklung von  $4760$  cal., so daß die Neutralisationswärme desselben  $56400$  cal. beträgt.

Berthelot hat <sup>1)</sup> die *thermischen Verhältnisse des Schwefelantimons* untersucht. Als Ausgangspunkt diente das Antimonchlorid, dessen Bildungswärme nach Thomson <sup>2)</sup>  $91400$  cal. beträgt. Dasselbe wurde in einer wässerigen Lösung von Weinsäure gelöst, wobei sich  $13940$  cal. entwickelten, und dann mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss gefällt, was  $16130$  cal. gab. Daraus berechnet sich die *Bildungswärme* des Schwefelantimons,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , zu  $34200$  cal. Eine naheliegende Zahl,  $34000$  cal., ergab sich bei Anwendung einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid. Bei der partiellen Fällung der Letzteren durch ungenügenden Schwefelwasserstoff zeigen sich unregelmäßige Wärmewirkungen, welche auf die Bildung von Chlorosulfiden des Antimons zurückzuführen sind. Auch läßt sich die Existenz eines *Antimonsulhydrats* oder der *sulfantimonigen Säure* vermuthen, da eine Lösung von Schwefelwasserstoff, welcher man tropfenweise Antimonlösung zusetzt, die ersten Antheile des Schwefelantimons wieder zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Ebenso sucht Berthelot die Bildung einer *Chlorantimon-Chlorwasserstoffverbindung* wahrscheinlich zu machen. Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Chlorantimon,  $\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_3\text{SbS}_3 + 3\text{NaCl}$ , entwickelt je nach der Concentration  $69000$  bis  $62000$  cal. Die Zersetzung der erhaltenen Lösung mit  $3\text{HCl}$ , wodurch Schwefelantimon gefällt wurde, gab  $18120$  bis  $18590$  cal., woraus sich für die Reaction  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$  eine Wärmetönung von  $2 \times 11200$  cal. berechnet. — In einer zweiten Mittheilung <sup>3)</sup> beschäftigte sich Derselbe mit den *mehrfachen Zuständen des Schwefelantimons*. Durch Auflösen von feingepulvertem krystallisirtem Antimonglanz in Schwefelnatrium erhielt Er  $2 \times 10600$  cal., nahe übereinstim-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 22. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 156 f. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 84.

mend mit der für orangefarbenes Schwefelantimon erhaltenen Zahl  $2 \times 11\,200$ . Auch ergab sich durch Behandeln von Antimonglanz mit Schwefelnatrium und nachmaliges Zersetzen der Lösung mit Salzsäure, daß bei der Umwandlung des grauen Sulfids in orangefarbenes keine merkliche Wärmetönung erfolgt.

Ferner äußert sich Derselbe über die *reciproken Wirkungen* und *Gleichgewichtszustände zwischen Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Antimonsalzen*. In Abwesenheit von Wasser entwickelt die Zerlegung von *Schwefelantimon* durch Chlorwasserstoff 15 300 cal., in Gegenwart von viel Wasser wird umgekehrt Chlorantimon durch Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von 30 100 cal. umgewandelt. Auf Grundlage dieser Zahlen entwickelt Berthelot in bekannter Weise Sein „Gesetz der größten Arbeit“<sup>1)</sup>, indem Er für die Gleichgewichtszustände die intermediären Verbindungen, Chlorsulfide und Hydrochloride des Antimons, heranzieht. Doch zeigt sich insofern eine Concession an die bisher von Ihm eifrig bekämpfte Theorie der Massenwirkung, als er Sein Gesetz nur noch im Großen und Ganzen gelten lassen will, und für die Grenz- und Uebergangszustände besondere Verhältnisse zugiebt.

Joannis<sup>2)</sup> hat *thermochemische Unterschiede des Kupferoxyds* festgestellt, je nachdem dasselbe bei niederer oder höherer Temperatur hergestellt wurde. Durch Kochen einer ammoniakalischen Kupferlösung (eau oéleste) erhält man Kupferoxyd in Form wasserhaltiger Blättchen, die selbst bei 440° ihr Wasser nur langsam verlieren. Es wurde einerseits dieses Oxyd, andererseits ein durch heftiges Glühen von Kupferniträt oder -sulfat erhaltenes Oxyd angewendet, welches mittelst einer Lösung von Jodammonium in Salzsäure in Kupferjodür (unter Abscheidung von Jod) übergeführt wurde. Dabei gab das Oxyd aus dem Sulfat 16 060, das aus dem Niträt 16 180, das bei niederer Temperatur erhaltene dagegen 18 220 cal., so daß ein Unterschied von über 2000 cal. vorliegt. Ob das stark geglühte Oxyd frei von Oxydul war, scheint nicht untersucht worden zu sein (W. O.). Der Wassergehalt des bei niederen Temperaturen erhaltenen

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 93. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1161.

Kupferoxyds scheint Ihm chemisch gebunden zu sein, da es die Wärmeentwicklung bei der Auflösung verkleinert, somit unter Freiwerden von Wärme gebunden ist.

P. Sabatier<sup>1)</sup> theilt einige *thermische Angaben über Chromate* mit. Die *Lösungswärme* der *Chromsäure* ist 1900 cal., die *Neutralisationswärme*:  $\text{KOH} + \text{CrO}_3$  ist 13 500 cal.,  $2 \text{KOH} + \text{CrO}_3$  giebt 25 400 cal. Die Ueberführung des Dichromats in normales durch Kali giebt demnach 11 900 cal.; der Versuch gab 11 500, das Mittel ist 11 700 cal. Neutrales *Ammoniumchromat* löst sich mit — 5800 cal., *Kaliumdichromat* giebt mit Ammoniak 10 600 cal. für ein Aequivalent  $\text{NH}_3$ ; ein Ueberschuß von Ammoniak entwickelt noch weiter 300 cal. Die Lösung giebt beim Verdunsten ein *Doppelsalz*,  $\text{KNH}_4\text{CrO}_4$ , dessen Lösungswärme — 5300 cal. beträgt. Die Verbindung des Ammoniaks mit dem festen Dichromat würde  $2 \times 15 500$  cal. entwickeln ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KNH}_4\text{CrO}_4$ ), die der neutralen Chromate erfolgt ohne Wärmetönung. Sabatier meint, das Doppelsalz lasse sich als Ammoniaksalz des Kaliumdichromats, welches wie eine Säure wirkt, auffassen.

A. V. E. Young<sup>2)</sup> hat eine *thermochemische Analyse der Reaction zwischen Alaun und Kalihydrat* ausgeführt. Bei der Einwirkung zunehmender Mengen von Kali auf eine Lösung von Alaun wurden folgende Wärmeentwickelungen  $H$  beobachtet:



$n$	0,5	1,0	1,5	2,5	4,5	4,8	5,12	5,5	6,0	6,5	7,0	10,0
$H$	2850	5720	8090	13580	24420	25790	28390	30140	30660	30830	29590	29270
$\frac{H}{n}$	5690	5720	5390	5430	5430	5370	5550	5490	5110	4740	4230	2930

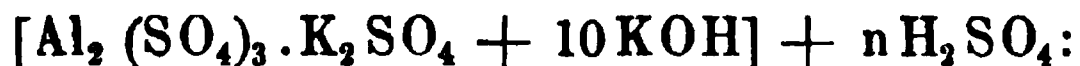
Ein Niederschlag beginnt zwischen  $n = 1,0$  und  $1,5$  zu erscheinen, und 8,13 Mol.  $\text{KOH}$  lösen ihn völlig wieder auf. Aus der letzten Spalte ergiebt sich, daß die auf 1 Mol.  $\text{KOH}$  berechnete Wärmemenge anfangs etwa 5700 cal. beträgt, bald auf 5430 cal. fällt, und in der Nähe dieses Werthes bis  $n = 5,5$  ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 267. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 23.



weilt, wo die Zersetzung nach der Gleichung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{KOH} = \text{Al}_2(\text{OH})_6 + 4\text{K}_2\text{SO}_4$  abgeschlossen sein müßte. Ein weiterer Zusatz von Kali bringt aber eine weitere, geringere Wärmeentwicklung hervor, während Thonerde in Lösung geht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine mit 10 Mol. KOH versetzte Lösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Zahlen sind:



<i>n</i>	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,20	3,00
<i>H</i>	14680	21830	30050	47330	63550	69280	85070
$\frac{H}{n}$	29360	29100	30050	31600	31770	31490	28360

Zwischen  $n = 0,75$  und 1 begann die Fällung.

Den thermischen Messungen gingen analytische Untersuchungen parallel, welche ergaben, daß die Niederschläge basische Sulfate sind, wenn bis 7 Mol. KOH auf 1 Mol. Alaun wirken, bei mehr Kali ist keine Schwefelsäure mehr im Niederschlag vorhanden. Ferner ergab sich, daß in beiden Versuchsreihen bei gleichen Verhältnissen der Stoffe identische Niederschläge erhalten wurden, gleichgültig, ob Kali zur sauren Alaunlösung, oder Schwefelsäure zur alkalischen Alaunlösung kam. — Young hat ferner den Einfluß der Temperatur und Verdünnung auf das entstehende *Gleichgewicht* untersucht, wobei sich ergab, daß bei steigender Temperatur weniger Schwefelsäure in den Niederschlag ging; in gleicher Weise wirkt die Verdünnung. Die Menge der gefällten Thonerde blieb in allen Fällen annähernd dieselbe. Er führt schließlich aus, daß die Fällung des Alauns durch Kali ein sehr verwickelter Vorgang, und keineswegs geeignet sei, die Bildungswärme der Thonerdeverbindungen darauf zu begründen, wie von J. Thomsen<sup>1)</sup> geschehen ist.

Berthelot<sup>2)</sup> hat die Reactionen zwischen *Ammoniak* und *Magnesiasalzen* thermochemisch untersucht. *Magnesiumsulfat* entwickelt mit der äquivalenten Natronmenge + 180 cal., doch ändert der entstandene Niederschlag allmählich seine Beschaffenheit, wodurch die Wärmeentwicklung auf 1140 cal. steigt. Somit

<sup>1)</sup> JB. f. 1871, 102. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 844.



ist die *Neutralisationswärme* 31 200 oder 30 200 cal., je nachdem man sie auf den ersten oder zweiten Zustand bezieht. *Chlormagnesium* giebt mit Natron  $-320$  cal., worauf sich wieder  $+320$  cal. entwickeln, so daß das Gesamtresultat Null ist. Somit müßte Ammoniak das Sulfat mit  $-3000$  cal. fällen, wenn die Reaction vollständig wäre. Statt dessen sind nur  $-240$  cal. beobachtet worden; die Nebenreactionen haben somit 2760 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wurden  $-480$  cal. beobachtet, so daß für die Nebenreactionen etwa 2200 cal. kommen. Setzt man zu Magnesiumsulfat die äquivalente Menge Chlorammonium, so entwickeln sich 320 cal. Ein Zusatz der entsprechenden Ammoniakmenge giebt 260 cal., so daß im Ganzen 580 cal. frei werden. Chlormagnesium giebt mit Ammoniak  $-480$  cal., auf Zusatz von Chlorammonium  $+560$  cal.; Summe  $+80$  cal. Die Flüssigkeit wird klar. Magnesiumsulfat mit Natron giebt 1140 cal.; fügt man Ammoniak hinzu, so löst sich der Niederschlag größtentheils auf, ohne daß eine Wärmetönung stattfindet. Setzt man umgekehrt erst Ammoniak zu Magnesiumsulfat, so werden  $-240$  cal. gebunden; Natron giebt darauf 2140 cal.; Summe 1900 cal. Den Unterschied schreibt Er der abweichenden Beschaffenheit des nachgebliebenen Niederschlages zu. Magnesiumsulfat giebt mit Chlorammonium 240 cal., und auf Zusatz von Natron noch 3400 cal.; Summe 3640 cal. Es bleibt ein geringer Niederschlag. Nimmt man das doppelte Äquivalent Chlorammonium ( $\text{MgSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ ), so werden  $240 + 3660 = 3900$  cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wird  $-120 + 3620 = 3500$  cal. entwickelt. In allen Fällen ist die Wärmeentwicklung größer, als die einer bloßen Verdrängung der Magnesia entsprechende. Berthelot schließt daraus, daß eine dem Tetramethylammoniumhydroxyd vergleichbare Base aus *Magnesia* und *Ammoniak* entstehe, welche an Stärke den stärksten Alkalien vergleichbar sei.

In einer Fortsetzung<sup>1)</sup> dieser Untersuchungen werden folgende Messungen mitgetheilt:

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 966.

MgSO <sub>4</sub> (4 Liter) + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (8 Liter) . . . . .	— 680	cal.
Dazu NH <sub>3</sub> (2 Liter) . . . . .	+ 15,350	„
Ebenso MgCl <sub>2</sub> (4 Liter) + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (8 Liter) . . . . .	— 950	„
Dazu NH <sub>3</sub> (2 Liter) . . . . .	+ 15,420	„

Es erscheint zuerst ein amorpher Niederschlag, welcher auf Ammoniakzusatz krystallinisch wird. Aehnliche Zahlen werden erhalten, wenn nicht wie oben das Magnesiumsalz zum Phosphat gefügt wird, sondern umgekehrt. Die *Bildungswärme* des *phosphorsauren Ammon-Magnesiums*, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, im krystallinischen Zustande aus Phosphorsäure mit Ammoniak (gelöst) und Magnesiumhydroxyd, berechnet sich hiernach zu 40 700, 41 000, 40 600 und 41 900 cal.; der letzte Werth wird als der richtige angesehen. In anderen Versuchen wird zuerst Natriumphosphat mit Ammoniak versetzt, wobei 860 cal. frei werden; zu MgSO<sub>4</sub> gesetzt, erzeugt die Flüssigkeit einen Niederschlag, der sehr schnell krystallinisch wird und 14 490 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium läßt sich die amorphe Modification noch beobachten, die mit 2000 cal. entsteht; alsbald krystallisirt auch diese und entwickelt 14 350 cal. Magnesiumsulfat in die Phosphatlösung gegossen, erzeugt 15 000 cal. Die Bildungswärme des *amorphen Salzes* ist hiernach 29 300 cal., die des krystallinischen 41 500, 41 700, 41 950 cal., nahe den früheren Werthen. Da die Bildungswärme des krystallisirten *Trimagnesiumphosphates* (41 500 cal.) von der des Magnesium-Ammoniumphosphates nicht viel verschieden ist, so folgt, daß Ammoniak das erste in das zweite ohne wesentliche Wärmetönung umwandelt, wie es auch der Versuch ergab.

Ch. Lüdeking<sup>1)</sup> hat über die *specifischen Gewichte*, *specifischen Wärmen* und *Hydratationswärmen der fetten Säuren* und ihrer Mischungen mit Wasser Versuche angestellt. Nachstehend sind die experimentell bestimmten Werthe verzeichnet, zunächst für die specifischen Gewichte. In der Tabelle bedeutet *n* die Zahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. Säure, *S* das specifische Gewicht:

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 72.

Ameisensäure Temp. = 22°		Essigsäure Temp. = 22°		Propionsäure Temp. = 25°		Buttersäure Temp. = 25°	
<i>n</i>	<i>S</i>	<i>n</i>	<i>S</i>	<i>n</i>	<i>S</i>	<i>n</i>	<i>S</i>
0	1,2182	0	1,0465	0	0,9902	0	0,9549
1/2	1,1902	1/2	1,0650	1/2	1,0077	1/2	0,9726
1	1,1650	1	1,0677	1	1,0158	1	0,9809
1 1/2	1,1456	1 1/2	1,0662	1 1/2	1,0197	1 1/2	0,9853
2	1,1306	2	1,0636	2	1,0212	2	0,9886
3	1,1076	3	1,0571	3	1,0225	3	0,9938
4	1,0915	4	1,0516	4	1,0250	4	0,9965
5	1,0799	5	1,0482	5	1,0237	5	0,9987
6	1,0708	6	1,0425	6	1,0234	6	1,0000
8	1,0565	8	1,0340	8	1,0214	8	1,0020
10	1,0482	10	1,0292	10	1,0195	10	1,0031
15	1,0348	15	1,0246	15	1,0160	15	1,0045
20	1,0271	20	1,0193	20	1,0143	20	1,0047
25	1,0224	30	1,0113	25	1,0112	25	1,0046
30	1,0191	40	1,0083	30	1,0095	30	1,0045
40	1,0145	50	1,0051	35	1,0085	35	1,0045
50	1,0120			40	1,0075	40	1,0039
60	1,0102			50	1,0069	55	1,0035
70	1,0088			60	1,0056	65	1,0029
80	1,0078			70	1,0048	75	1,0026
90	1,0072			80	1,0042	85	1,0022
				90	1,0038	95	1,0020
				100	1,0034	105	1,0019
				110	1,0033	115	1,0017
				120	1,0030		

Die Zahlen beziehen sich auf Wasser von gleicher Temperatur. Die von Lüdeking ausgeführten Berechnungen der „Condensation“ sind nicht wiedergegeben, da sie nur algebraische Bedeutung haben. — Die Bestimmungen der *specifischen Wärmen* ergaben:

Ameisen- säure		Essigsäure		Propion- säure		Buttersäure	
<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>
0	0,5360	0	0,5118	0	0,5227	0	0,5082
1/2	0,6689	1/2	0,5681	1/2	0,5924	1/2	0,5785
1	0,6962	1	0,6414	1	0,6732	1	0,6340
1 1/2	0,7027	1 1/2	0,6785	1 1/2	0,6954	1 1/2	0,6675
2	0,7207	2	0,7136	2	0,7229	2	0,6832
3	0,7835	3	0,7736	3	0,7789	3	0,7309
4	0,8078	4	0,8061	4	0,8204	4	0,7662
5	0,8272	5	0,8303	5	0,8477	5	0,7936
6	0,8464	6	0,8536	6	0,8672	6	0,8142
8	0,8735	8	0,8812	8	0,8971	8	0,8465
10	0,8907	10	0,9016	10	0,9260	10	0,8704
15	0,9170	15	0,9331	15	0,9577	15	0,9095
20	0,9322	20	0,9517	20	0,9621	20	0,9367
30	0,9479	30	0,9682	30	0,9767	30	0,9564
40	0,9600	40	0,9730	40	0,9829	40	0,9705
50	0,9686	50	0,9841	50	0,9840	50	0,9956

Die *Hydratationswärmen* sind nachstehend zusammengestellt; *n* ist wieder die Zahl der Wassermolekeln, welche mit einer Molekel Säure verbunden werden:

<i>n</i>	Ameisen- säure	Essigsäure	Propion- säure	Buttersäure
1/2	95,4	— 112,4	— 304,3	— 336,0
1	136,7	— 142,8	— 397,5	— 433,3
1 1/2	141,8	— 159,8	— 427,5	— 485,2
2	134,9	— 168,3	— 441,1	— 518,8
3	107,2	— 172,5	— 443,1	— 518,0
4	85,9	— 169,1	— 418,3	— 515,4
5	69,6	— 162,4	— 383,6	— 511,8
6	54,8	— 150,8	— 357,6	— 503,4
8	39,2	— 128,0	— 272,4	— 462,7

<i>n</i>	Ameisen- säure	Essigsäure	Propion- säure	Buttersäure
10	23,4	— 97,7	— 199,1	— 427,5
15	8,5	— 45,7	— 50,5	— 360,7
20	— 3,1	6,1	55,9	— 296,5
30	81,4	91,5	207,8	— 113,9
40	156,0	131,2	302,7	45,1
50	217,8	152,6	331,7	144,5

Bestimmte Schlüsse sind aus den vorstehenden Messungen nicht gezogen worden.

Mendelejeff<sup>1)</sup> findet, daß die von Thomsen<sup>2)</sup> bestimmten *Lösungswärmen der Schwefelsäure* die Existenz von zwei Hydraten,  $H_6SO_6$  und  $H_2SO_4 \cdot 100 H_2O$ , wahrscheinlich machen, welche auch sich aus der Untersuchung der Volumverhältnisse der fraglichen Lösungen ergaben. Die entsprechenden Curven sind einander sehr ähnlich.

Ch. Blarez<sup>3)</sup> hat bei der *Sättigung der Arsensäure mit Kalk- und Strontianwasser* folgende Wärmetönungen beobachtet. Die Zahlen beziehen sich auf  $H_3PO_4$ :

	Kalk	Strontian
Erstes Aequivalent . . .	14 500 cal.	14 170 cal.
Zweites „ . . .	12 500 „	12 330 „
Drittes „ . . .	2 520 „	3 880 „
Viertes „ . . .	280 „	1 030 „
Fünftes „ . . .	250 „	—

Nach dem ersten Aequivalent tritt alkalische Reaction für Cochenille ein, nach dem zweiten solche für Phenolphthaleïn, nach dem dritten entsteht ein Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, doch nahe der des normalen Salzes. Die Niederschläge mit vier und fünf Aequivalent enthalten einen Ueberschuß der Basis, die aber durch Auswaschen beseitigt werden kann. Anders

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 822 (Corresp.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 69. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 639.

verhält sich die *Arsensäure gegen Barytwasser*<sup>1)</sup>. Die Wärmetönungen betragen für die einzelnen Aequivalente 1) 14 000, 2) 13 500, 3) 15 500, 4) 250, 5) 500 cal.; die beiden letzten sind unsicher; auch wird kein überschüssiger Baryt mitgerissen. Die Farbreactionen mit den Indicatoren sind dieselben.

Die Reactionen der *Arsensäure gegen Magnesia* endlich hat Derselbe<sup>2)</sup> gleichfalls untersucht. Beim Auflösen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in wässriger Arsensäure ( $2\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) wurden  $2 \times 14\,866$  cal. beobachtet.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gab mit  $\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_4$   $\text{MgHAsO}_4$  unter Entwicklung von 26 330 cal.;  $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_8$  endlich entstand auf gleiche Weise mit  $2 \times 28\,360$  cal. Das letzte Aequivalent Magnesia wird somit unter sehr geringer Wärmeentwicklung aufgenommen. Läßt man  $\text{NH}_3$  auf  $\text{MgHAsO}_4$  wirken, so bildet sich das Salz  $\text{MgNH}_4\text{SO}_4$  unter Entwicklung von 11 315 cal. Die *Bildungswärme* aus Magnesia, Arsensäure und Ammoniak in unverdünnter Lösung beträgt daher 37 645 cal.

H. Gal und E. Werner<sup>3)</sup> haben einige *Neutralisationswärmen von Fettsäuren* bestimmt:

	Lösungswärme	Neutralisationswärme
Isobuttersäure . . . . .	+ 993 cal.	+ 13 989 cal.
Isopropylessigsäure . . .	1099 „	14 434 „
Trimethylessigsäure . . .	—	13 674 „
Capronsäure (normal) . . .	—	14 689 „
Isobutylessigsäure . . . .	—	14 511 „

Die beiden letztgenannten Säuren wurden in Substanz mit Natron gesättigt; in ihrer Neutralisationswärme ist somit noch die Lösungswärme enthalten. *Sorbinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , gab 12 945 cal. Die zweite Mittheilung enthält Messungen an zweibasischen Säuren. Es wurde gefunden:

		Neutralisation			Lösung
	1. Aeq.	2. Aeq.	3. Aeq.	Summe	
Malonsäure . . .	13 342	13 778	—	27 170	— 4573
Tartronsäure . .	13 711	11 856	0	25 571	— 4331
Aepfelsäure . . .	12 730	12 189	0	24 919	— 3148

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 746. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1133. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 806 und 871; Bull. soc. chim. [2] 46, 801.

Unter Berücksichtigung früherer Messungen von Thomson und Berthelot kommen die Autoren zu den Sätzen: 1) Die Neutralisationswärme der *zweibasischen Säuren* nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab. 2) Die Neutralisationswärme wird durch den Eintritt von Hydroxyd erniedrigt.

Dieselben<sup>1)</sup> haben die *Neutralisationswärme einer Anzahl organischer Säuren* gemessen. Ihre Zahlen sind:

	Lösungswärme	1. Aeq. Natron	2. Aeq. Natron	Summe
Maleïnsäure . .	— 4438 cal.	13 295 cal.	13 325 cal.	26 620 cal.
Fumarsäure . .	— 5901 „	13 226 „	13 373 „	26 599 „
Citraconsäure .	— 2793 „	13 765 „	13 258 „	27 023 „
Mesaconsäure .	— 5493 „	13 655 „	13 612 „	27 334 „
Itaconsäure . .	— 5923 „	12 800 „	12 895 „	25 696 „

Im Vergleich mit Aepfelsäure und Citronensäure zeigen die entsprechenden pyrogenen Säuren etwas höhere Werthe, um 2000 cal. etwa.

Dieselben<sup>2)</sup> haben ferner folgende *Neutralisationswärmen* gemessen:

	Lösung	1. Natron	2. Natron	Summe
Malonsäure . . . . .	— 4573 cal.	13 342 cal.	13 778 cal.	27 120 cal.
Natronsäure . . . . .	— 4331 „	13 711 „	11 856 „	25 567 „
Aepfelsäure . . . . .	— 3148 „	12 730 „	12 189 „	24 919 „

Da Oxalsäure nach früheren Messungen 13 800 und 14 300 cal., Bernsteinsäure 13 200 und 13 200 und Weinsäure 12 700 und 12 600 cal. giebt, so schloessen Dieselben, daß der Eintritt von Hydroxyl die Neutralisationswärme vermindert. Dieselben<sup>3)</sup> finden für *Mekonsäure* die Neutralisationswärme mit vier successiven Aequivalenten Natron zu 14074, 13 611, 8369 und 1328, Summa 37 382 cal. Sie ertheilen derselben irrthümlich die Formel einer hydroxylirten Tricarbonsäure, während sie bekanntlich nur zwei Carboxyle und ein Hydroxyl enthält. Für *Mellithsäure* finden Sie 15 040, 15 516, 15 294, 13 713, 12 793

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1019. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 803. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 1141.

und 11678, Summa 84034 cal. für die sechs Aequivalente Natron.

Dieselben<sup>1)</sup> haben endlich die Neutralisationswärmen der *Glycerinsäure* und der *Camphersäure* gemessen. Glycerinsäure gab mit einem Aequivalent Natron 11334, mit zweien und dreien 12127 cal. Gal und Werner summiren beide Zahlen, geben aber nicht an, was die Summe bedeutet. Camphersäure gab mit je einem Aequivalent Natron 13828, 13253 und 0 cal.; Summe 27,081 cal.

Die Arbeiten von Berthelot<sup>2)</sup>, betreffend die thermische Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf *Phenole* und Abkömmlinge derselben sind im Zusammenhange in einem anderen Journal<sup>3)</sup> ausführlich erschienen.

Ueber die *Neutralisation einiger aromatischer Säuren* hat Berthelot<sup>4)</sup> folgende Messungen gemacht<sup>5)</sup>: *Mellithsäure*,  $C_6(COOH)_6$ , löst sich mit +3670 cal. in Wasser; die positive Wärmeentwicklung ist dabei sehr auffällig. Bei der Neutralisation mit Natron gaben die einzelnen Aequivalente 14640, 14640, 14520, 13480, 12720, 12680 cal. *Chinasäure*,  $C_7H_{12}O_6$ , hat die *Lösungswärme* —3045 cal. und die Neutralisationswärme 13230 cal.; überschüssiges Natron giebt keine Wirkung. *Camphersäure* giebt in gelöstem Zustande mit einzelnen Aequivalenten Natron 13570, 12700 und 470 cal. Die feste Säure löst sich in einem Ueberschuß von Natron mit 25910 cal., was eine Lösungswärme von etwa —500 cal. ergibt. *Mekonsäure*,  $C_7H_{14}O_7 \cdot 3H_2O$ , löst sich mit —9100 cal. und giebt mit Natron 14400, 13600, 8700 und 700 cal., entsprechend einer zweibasischen Phenolsäure. *Tetrinsäure*,  $C_5H_6O_3$ , von Demarçay<sup>6)</sup> hat die Lösungswärme —3900 cal. und die Neutralisationswärme 12500 cal.; überschüssiges Natron ist ohne Wirkung.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1199. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 167 bis 172. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [6] 17, 170; Bull. soc. chim. [2] 45, 67. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 193; Bull. soc. chim. [2] 45, 75. — <sup>5)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 172 f. — <sup>6)</sup> JB. f. 1876, 569; f. 1877, 692; f. 1879, 624; f. 1880, 803; siehe auch JB. f. 1883, 1090 f.



Die Untersuchungen von Berthelot und Werner<sup>1)</sup> über die *Neutralisationswärmen* der isomeren *Oxybenzoësäuren* sind noch an einem anderen Orte erschienen<sup>2)</sup>.

Die Abhandlung von Berthelot und Werner<sup>3)</sup> über die *Neutralisationswärmen* der mehratomigen *Phenole* ist ausführlich in ein anderes Journal<sup>4)</sup> übergegangen.

Berthelot und Werner haben<sup>5)</sup> einige Versuche mit *Phenolsulfosäure* gemacht, wie sie gegenwärtig unter dem Namen *Aseptol*<sup>6)</sup> in den Handel kommt. Die *Neutralisationswärme* ist 13 708, 8501 und 201 cal. für die successive Sättigung mit je einem Aequivalent Natron. Aseptol wirkt daher wie eine einbasische Säure und ein Phenol, und Sie vergleichen es daher mit der p- oder m-Oxybenzoësäure. Indessen besteht dasselbe nach seiner Darstellungsweise hauptsächlich aus o-Phenolsäure. Mit Brom bildet sich *Tribromphenol* unter Freiwerden von Schwefelsäure; die Reaction verläuft aber zu langsam für calorimetrische Messungen.

S. Allain-Le Canu<sup>7)</sup> hat die *thermische Untersuchung der p-Phenolsulfosäure* begonnen. Die Neutralisation ergab für das erste Aequivalent Natron 13 439, für das zweite 8960 cal. *Monobrom-p-phenolsulfosäure* gab die entsprechenden Zahlen 13 520 und 10 703 cal., *Dibrom-p-phenolsulfosäure* gab 13 067 und 12 634 cal. Während die Neutralisation des ersten Aequivalents fast constante Zahlen giebt, entwickelt das zweite zunehmend grössere Wärmemengen.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus haben ihre vor 16 Jahren<sup>8)</sup> begonnenen Bestimmungen der *Verbrennungswärmen* von *Steinkohlen* fortgesetzt<sup>9)</sup>. Die Angabe der einzelnen Werthe hat kein chemisches Interesse, nur sei als praktisch bedeutsam hervorgehoben, daß nach Ihnen alle Steinkohle desselben Flözes nach Abzug des Aschengehaltes gleiche Verbrennungswärme besitzt, so daß umständliche Operationen, um eine

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 172. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 145; auch Bull. soc. chim. [2] 45, 61. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 166. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 103. — <sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 168. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 1778. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 103, 385. — <sup>8)</sup> JB. f. 1868, 968; f. 1869, 1122 u. f. 1874, 1188. — <sup>9)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 267.

richtige Mittelprobe zu erhalten, entbehrlich sind, wenn man jedesmal die Asche bestimmt. Die Verbrennungswärme ist fast immer größer gefunden worden, als die Summe der Verbrennungswärmen der Elemente; der Unterschied geht bis auf 14 Proc. Nur einige russische Steinkohlen gaben Verbrennungswärmen, welche mit den aus der Zusammensetzung ermittelten nahe zusammenfallen und selbst etwas niedriger sind.

W. Alexejew<sup>1)</sup> hat folgende Einrichtung zur Bestimmung des *Wärmewerthes der Steinkohlen*<sup>2)</sup> getroffen. Die Verbrennungskammer ist eine gläserne nach Berthelot; die Kohle wird in Form kleiner Körner in eine Hülse von Platindrahtnetz gebracht. Zum Anzünden dient ein wenig Platinschwamm, welcher auf der Kohle liegt, und auf welchen eine gemessene kleine Menge Wasserstoff geblasen wird. Die Verbrennung ist nicht absolut vollständig, doch werden höchstens 0,01 g Kohlensäure aus dem verbrannten Kohlenstoff erhalten, entsprechend einem Fehler von 0,35 Proc.

F. Stohmann hat Seine<sup>3)</sup> *calorimetrischen Untersuchungen* fortgesetzt, und zunächst im Verein mit P. Rodatz und H. Herzberg<sup>4)</sup> die *Verbrennungswärme des Benzols* bestimmt. Die Versuche wurden in einem theils aus Glas, theils aus Metall bestehenden Verbrennungscalorimeter ausgeführt, das Benzol gelangte als Flüssigkeit zur Verbrennung und auf die entstandenen kleinen Mengen Kohlenoxyd wurde Rücksicht genommen. In sieben Versuchen wurde die Verbrennungswärme gleich 779799 cal. im Mittel gefunden. Eine zweite Versuchsreihe wurde mit gasförmigem, in einem Luftstrom verdampften Benzol ausgeführt; das Mittel der 12 Versuche ist 787488 cal. Zieht man hiervon die Dampfwärme des Benzols ab, so folgt 779530 cal., übereinstimmend mit der ersten Versuchsreihe. Thomsen<sup>5)</sup> giebt 791870, Berthelot<sup>6)</sup> 776000 cal. an; die Zahl stimmt also viel besser mit der zweiten Angabe. Stohmann vermuthet, daß

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1557. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 189. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 162 f. —

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 241; Ann. chim. phys. [6] 8, 253. — <sup>5)</sup> JB. f. 1880, 124; f. 1882, 121. — <sup>6)</sup> JB. f. 1880, 125.

bei Thomsen's Versuchen eine uncontrolirte Wärmeabgabe von Seiten des „Universalbrenners“ an das Calorimeter stattfand.

Eine spätere Arbeit Desselben<sup>1)</sup> enthält *Verbrennungswärmen* von *Oxybenzolen*. Es wurde gefunden:

Phenol, $C_6H_6O$ . . . . .	725 804 cal.	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ . .	670 120 cal.
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ . . . .	616 266 „	Phloroglucin, $C_6H_6O_3$ . .	617 652 „

In früheren<sup>2)</sup> Arbeiten war für Brenzcatechin 668250, für Resorcin 670780 und für Pyrogallol 616266 cal. gefunden worden. Die Verbrennungswärmen der Isomeren sind somit nahezu gleich. Vergleicht man diese Zahlen mit der Verbrennungswärme des festen Benzols, 777262 cal., so ergibt sich, daß für den Eintritt jedes *Hydroxyls* die Verbrennungswärme um durchschnittlich 53600 cal. sinkt; der Eintritt jedes Hydroxyls erfolgt also unter der gleichen Wärmeentwicklung. Diese Zahl findet sich nicht wieder bei analogen Reactionen in der Fettreihe.

Mit Beziehung auf die vorstehenden Versuche bemerkte J. Thomsen<sup>3)</sup> zur *Verbrennungswärme des Benzols*, daß die Versuche von Stohmann zu lange dauerten, bis 78 Minuten; die Bedingungen, um die Correction wegen der Wärmestrahlung zu ermitteln, seien ungünstig, und der Wasserwerth des Calorimeters lasse sich nicht genau bestimmen. — Darauf antwortete F. Stohmann<sup>4)</sup>, indem Er die Ursache der Abweichung zwischen Thomsen's und Seinen Zahlen in einen Wärmeübergang von Thomsen's Brenner, welcher durch einen galvanischen Strom erwärmt wurde, auf das Calorimeter sucht. Die Versuche von Thomsen, bei welchen keine Erwärmung angewendet ist, seien übereinstimmend mit den Seinen. Die Einwände von Thomsen gegen Seine Methode seien unbegründet, da die Ergebnisse keine Abhängigkeit von der Versuchsdauer zeigen; die Strahlungs-correctio n werde unabhängig vom Verlauf der Erwärmung ermittelt und der Wasserwerth sei durch Rechnung wie durch den Versuch übereinstimmend gefunden worden. Auf die Vermuthung F. Stohmann's, daß von Seinem Brenner Wärme auf das

---

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 464. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 194. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 564. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 568.

Calorimeter übergegangen sei, antwortet J. Thomsen<sup>1)</sup>, daß, wenn der Einwand begründet sei, Seine übrigen Versuche völlig werthlos würden: „aber so leichtsinnig bin ich doch nicht, daß ich jahrelang auf so losem Boden hätte arbeiten können.“ — F. Stohmann<sup>2)</sup> verzichtet auf eine Entgegnung, indem er das Urtheil den Fachgenossen überläßt und sich vorbehält, die Arbeiten Thomsen's gegebenen Falls ohne Schonung zu kritisiren.

Berthelot und Vieille<sup>3)</sup> haben die *Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe* nach Ihrer früher<sup>4)</sup> beschriebenen Methode der Verbrennung mit verdichtetem Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Die Substanz wird zu kleinen Plättchen zusammengepresst, auf einem Platinblech und in Berührung mit einem dünnen Eisendraht in die Bombe gethan und diese mit feuchtem Sauerstoff unter 24 atm. Druck gefüllt. Ein elektrischer Strom bringt den Eisendraht zum Glühen, dieser entzündet den Stoff und die Verbrennung erfolgt in wenigen Augenblicken. Auch bildet sich kein Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

	Verbrennungswärme für		Bildungswärme
	const. Volum	const. Druck	(C Diamant)
Naphtalin, $C_{10}H_8$ . . . .	1 243 900 cal.	1 245 000 cal.	— 29 000 cal.
Anthracen, $C_{14}H_{10}$ . . . .	1 706 200 „	1 707 600 „	— 46 600 „
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ . . . .	1 699 000 „	1 700 400 „	— 39 400 „
Reten, $C_{18}H_{18}$ . . . . .	2 323 600 „	2 326 100 „	— 13 100 „
Diphenyl, $C_{12}H_{10}$ . . . . .	1 508 700 „	1 510 100 „	— 37 100 „
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$ . . . .	1 519 800 „	1 521 200 „	— 48 100 „
Stilben, $C_{14}H_{12}$ . . . . .	1 775 600 „	1 777 300 „	— 47 300 „
Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$ . . . . .	1 828 300 „	1 830 200 „	— 31 200 „
Phenol, $C_6H_6O$ . . . . .	73 650 „	73 710 „	— 33 900 „
Camphen, $C_{10}H_{16}$ . . . . .	146 690 „	146 920 „	+ 22 800 „

Dieselben weisen darauf hin, daß alle condensirten *Acetylenkohlenwasserstoffe*, vom Naphtalin bis zum Dibenzyl, unter Wärmebindung entstehen würden.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. [2] 34, 55. — <sup>2)</sup> J. pr. Ch. [2] 34, 56. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1211. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 204.

Die früher schon vereinzelt mitgetheilten Untersuchungen von Louguinine<sup>1)</sup> über die *Verbrennungswärme* von *Estern organischer Säuren* hat Derselbe<sup>2)</sup> nunmehr im Zusammenhange in einem anderen Journal mitgetheilt.

Berthelot und Vieille<sup>3)</sup> haben Ihre<sup>4)</sup> Methode der Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff zur Bestimmung der *Verbrennungswärme* von *Zuckerarten, Kohlehydraten und mehratomigen Alkoholen* angewandt. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt; die Bildungswärme bezieht sich auf Diamant.

	Verbrennungswärme		Bildungswärme
	f. const. Volum	f. const. Druck	
Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	728 200 cal.	728 500 cal.	318 500 cal.
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	729 100 "	729 400 "	317 600 "
Milchzucker, $C_6H_{12}O_6$	679 900 "	679 900 "	298 100 "
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1 355 040 "	1 355 040 "	532 000 "
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$ . .	681 800 "	681 800 "	227 200 "
Stärke, $C_6H_{10}O_5$ . . .	684 900 "	684 900 "	224 100 "
Inulin, $C_6H_{10}O_5$ . . .	678 300 "	678 300 "	230 600 "
Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ . .	667 200 "	667 200 "	241 700 "

Ch. Fabre<sup>5)</sup> hat thermochemische Untersuchungen über die *Selenide des Kaliums und Natriums* ausgeführt. Wässrige Lösungen von *Selenwasserstoff* und Natronlauge (30 bis 40 Liter pro Aequivalent) gaben für die Reaction  $H_2Se + 2 NaOH$  7600 cal.; eine zweite Molekel Selenwasserstoff gab 7120 cal. Gasförmiger Selenwasserstoff entwickelte mit einem Ueberschuß von Natron 16 720 cal. *Selennatrium*,  $Na_2Se \cdot 16 H_2O$ , löst sich in Wasser mit — 22 000 cal.; das Salz mit 9  $H_2O$  verbraucht — 10 590 cal., das mit  $4\frac{1}{2} H_2O$  — 7860 cal.; wasserfreies Selenatrium endlich entwickelt Wärme, 18 620 cal. für  $Na_2Se$ . Zum Schutz gegen Oxydation geschahen die Versuche sämmtlich unter Stickstoff. *Selenkalium* gab ähnliche Resultate. Die wässrigen Lösungen von Kali und Selenwasserstoff gaben 7320 cal.; ein zweites Molekül  $H_2Se$  entwickelte noch 6770 cal. Gasförmiger

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 206, 207; f. 1885, 191. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 128. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1284. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 204. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 703.

Selenwasserstoff gab 16 920 cal. in überschüssiger Kalilösung. Die Lösungswärmen der verschiedenen Krystallwasserverbindungen sind folgende:  $K_2Se \cdot 19 H_2O$  — 29 300 cal.,  $K_2Se \cdot 14 H_2O$  — 20 440 cal.,  $K_2Se \cdot 9 H_2O$  — 19 200 cal.; das wasserfreie Selenkalium,  $K_2Se$ , giebt gleichfalls eine Wärmeentwicklung, 8540 cal. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Lösungswärme des *Selenwasserstoffs* in Wasser zu 9260 cal., und auf Grund der Angabe von Hautefeuille<sup>1)</sup>, daß die Bildungswärme des Selenwasserstoffs — 5400 cal. betrage, die Bildungswärme des Selennatriums = 78 900, die des Selenkaliums = 97 340 cal. (Vgl. indessen das folgende Referat.) Der Unterschied beider Werthe kommt dem entsprechenden Unterschiede der Bildungswärmen der Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide des Natriums und Kaliums nahe.

Die *Bildungswärme des Selenwasserstoffs* ist von Demselben<sup>2)</sup> nach drei Methoden gemessen worden. Die Einwirkung von Selenwasserstoff auf eine Lösung von *Eisenchlorid* giebt amorphes *Selen* und *Eisenchlorür*; dabei entwickeln sich 42 100 cal. Gelöster Selenwasserstoff giebt 32 540 cal.; fügt man dazu die Lösungswärme 9260 cal., so folgt 41 800 cal. für gasförmigen Selenwasserstoff. Daraus berechnet sich die Bildungswärme des Selenwasserstoffs zu — 18 740 cal. *Wasserstoffsuperoxyd* oxydirt Selenwasserstoff gleichfalls augenblicklich zu Selen, wobei sich 122 580 cal. entwickeln. Die Bildungswärme folgt hieraus zu — 18 580 cal. Endlich reagiren Selenwasserstoff und selenige Säure unter Bildung von Selen und Wasser:  $SeO_2 + 2 H_2Se = 3 Se + 2 H_2O$ . Die entsprechende Wärmetönung ist 120 360 cal. und die Bildungswärme des Selenwasserstoffs daher — 19 340 cal.; das Mittel aller drei Reihen ist — 18 880 cal. oder für metallisches *Selen* — 13 220 cal.

Derselbe<sup>3)</sup> giebt, leider ohne Angabe der Versuchszahlen, die *Bildungswärmen von krystallisirten und amorphen Selenverbindungen der Metalle*. Erstere wurden durch Schmelzen dargestellt und im Calorimeter durch Brom und Bromwasser in

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 101. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 131. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 345.

Lösung gebracht, die anderen wurden durch Fällung von Metallsalzen mit Selenwasserstoff oder Selenatrium erhalten:

Verbindung	kryst.	amorph.
FeSe . . .	18 440 cal.	15 620 cal.
MnSe . . .	31 140 "	27 500 "
CoSe . . .	19 280 "	15 200 "
NiSe . . .	18 420 "	14 800 "
InSe . . .	40 400 "	34 000 und 33 600 cal.
CdSe . . .	26 000 "	22 900 cal.
Cu <sub>2</sub> Se . . .	20 840 "	—
CuSe . . .	—	9 700 "
H <sub>2</sub> Se . . .	17 720 "	14 720 "
PbSe . . .	15 760 "	12 960 "
HgSe . . .	19 900 "	16 000 "
Ag <sub>2</sub> Se . . .	4 720 "	2 480 "

Die Bildungswärme der krystallisirten Selenide ist meist nahezu gleich der der gefällten Sulfide. Die gefällten Selenide haben eine kleinere Bildungswärme. Der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Selen- und Schwefelverbindungen ist viel größer bei den Alkalimetallen, als bei den Schwermetallen.

Derselbe<sup>1)</sup> hat Seine *thermischen Untersuchungen über Selenverbindungen* auf die Ammonium- und Lithiumverbindung ausgedehnt. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Ammoniak werden 15 950 cal. entwickelt; durch Wechselwirkung der gelösten Stoffe, H<sub>2</sub>Se und 2 NH<sub>3</sub>, wurden 6600 cal. entwickelt; ein zweites Mol. H<sub>2</sub>Se gab noch 7000 cal. Die Bildungswärme des gelösten *Selenammoniums* aus Selen, Wasserstoff und Stickstoff wird demnach 44 480 cal. Das *Ammoniumhydroselenid*, NH<sub>3</sub>Se, löst sich mit — 4990 cal. in Wasser und hat daher die Bildungswärme 28 850. *Selenlithium*, Li<sub>2</sub>Se, löst sich in Wasser mit 10 660 cal.; gasförmiger Selenwasserstoff wird von Lithiumlösung mit 16 880 cal. aufgenommen. Daraus folgt die Bildungswärme des festen *Selenlithiums* zu 90 600 cal. Die krystallisirte Verbindung Li<sub>2</sub>Se . 9 H<sub>2</sub>O hat die Lösungswärme — 1220 cal.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 269.

Derselbe<sup>1)</sup> hat auch die *Selenverbindungen der Erdalkalimetalle* thermochemisch untersucht. Dieselben wurden durch Reduction der Selenate im Wasserstoffstrom bei 200° erhalten und zum Zweck der thermischen Untersuchung in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit war so verdünnt, daß aller Selenwasserstoff in Lösung blieb. Es wurde gefunden:

CaSe + 2 HCl	. . . . .	34 800 cal.
SrSe + 2 HCl	. . . . .	33 640 „
BaSe + 2 HCl	. . . . .	33 900 „

Hieraus folgt die Bildungswärme der drei Selenide aus ihren Elementen zu CaSe . . . 88 000, SrSe . . . 87 160 und BaSe . . .  $z - 108\,700$  cal., wobei  $z$  die unbekannte Bildungswärme des Chlorbaryums bedeutet.

A. P. Laurie<sup>2)</sup> bestimmte die *elektromotorische Kraft* eines galvanischen *Elements* aus Zink und Platin, resp. Kupfer in einer Lösung von Jodzink, die freies Jod enthält. Je nach der Concentration werden sehr verschiedene Werthe gefunden. Macht man die Voraussetzung, daß die *chemische Energie* völlig in elektrische übergehe, so würde der *Bildungswärme* des Jodzinks der elektromotorischen Kraft 1,085 Volt. entsprechen; ein nahezu so großer Werth wurde mit concentrirter Jodzinklösung, die 4 Proc. freies Jod enthielt, beobachtet.

de Forcrand<sup>3)</sup> hat die *Bildungswärme einiger Alkoholate* gemessen. *Kaliummethyllalkoholat* in Wasser aufgelöst (1 Aeq. auf 4 Liter) entwickelt 11 740 cal.; wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so werden noch 50 cal. entwickelt. Methyllalkohol und Kali, beide in wässriger Lösung, reagiren mit + 110 cal. Für *Kaliumäthylalkoholat* sind die Zahlen: *Lösungswärme* 14 700 cal., *Verdünnungswärme* 300 cal., *Reactionswärme* KOH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 20 cal. de Forcrand weist auf eine Analogie dieser Zahlen mit denen hin, welche man mit Wasser statt der Alkohole gegen Kali erhält.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1469. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 238, aus Proc. R. Edinb. Soc. 1884/85, p. 328. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 1263.



Berthelot und Werner<sup>1)</sup> haben Ihre<sup>2)</sup> Arbeit über die Bildungswärme der *Bromsubstitutionsproducte mehrwerthiger Phenole* auch an einem anderen Orte ausführlich mitgetheilt.

Die von Tscheltzow<sup>3)</sup> schon mitgetheilten Untersuchungen über die *Bildungswärme* von *Pikraten* hat Derselbe auch an einem anderen Orte<sup>4)</sup> veröffentlicht.

Berthelot und Werner<sup>5)</sup> haben Ihre<sup>6)</sup> Untersuchungen über die Bildungs- und Umwandlungswärmen der *isomeren Oxybenzoësäuren* ausführlich mitgetheilt; nachzutragen ist, daß man mit *m-Oxybenzoësäure* ein Tribromsubstitutionsproduct erhält unter Entwicklung von 65 040 cal.; ein Niederschlag erscheint nicht. Bei Versuchen mit Br<sub>2</sub>, 2 Br<sub>2</sub> und 3 Br<sub>2</sub> ergab sich die Wärmetönung nahezu proportional der Brommenge.

A. Colson hat<sup>7)</sup> die *Bildungswärme einiger Phtalate* gemessen. Die Versuche beziehen sich auf die drei isomeren Phtalsäuren; bei der Auflösung in Natronlösung gab: *o-Phtalsäure* 22 060 cal., *m-Phtalsäure* 17 410 cal., *p-Phtalsäure* 16 330 cal. Die *Lösungswärme* der *o-Phtalsäure* ist gleich — 4870 cal. gefunden worden, die der anderen konnte nicht bestimmt werden. Bei successiver Neutralisation gab die *o-Phtalsäure* 14 700 cal. für das erste, 12 630 cal. für das zweite Aequivalent Natron. Die *Neutralisationswärme* der *m-* und *p-Phtalsäure* wurde durch Zersetzen der Salze mit Chlorwasserstoffsäure controlirt, auf diesem Wege wurden 17 300 und 16 600 cal. gefunden. — Die *Lösungswärme* der *Natronsalze* wurde für die *o-*, *m-* und *p-*Verbindung zu 240, — 800 und — 600 cal. bestimmt. — Ferner wurden die *Blei-* und *Silbersalze* durch Wechselzersetzung dargestellt; ihre *Verbindungswärmen*, bezogen auf feste Säure und festes Oxyd, sind:

	Bleisalz	Silbersalz
<i>o-Phtalsäure</i> . . . .	9700 cal.	10 800 cal.
<i>p-Phtalsäure</i> . . . .	6800 „	8 450 „
<i>m-Phtalsäure</i> . . . .	8000 „	11 800 „

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 117. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 209. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 211 f. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 233. — <sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [6] 17, 153; Bull. soc. chim. [2] 45, 63. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 210. — <sup>7)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 282.

Ch. Fabre<sup>1)</sup> hat die *Umwandlungswärme des Selens* beim Uebergange aus dem glasigen in den krystallinischen Zustand gemessen. Der Uebergang findet leicht bei 96° bis 97° statt; um das Selen auf diese Temperatur innerhalb des Calorimeters zu bringen, wurde wie folgt verfahren. Zwei conaxiale Probirröhren, welche zwischen sich eine kleine Luftschicht ließen, wurden in das Calorimeter gestellt; in die innere wurde eine gewogene Menge Schwefelsäure und ein Röhrchen mit dem umzuwandelnden Selen gebracht. Durch Zusatz einer bestimmten Wassermenge wurde in der Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung auf etwa 120° bewerkstelligt und zum Schlusse das Ganze zertrümmert, um den Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters zu vermischen. Indem zuerst Versuche ohne Selen und dann solche mit Selen angestellt wurden, ergab sich aus der Differenz die Umwandlungswärme. Sie beträgt für glasiges Selen 5580 cal., für gefälltes Selen 5350 cal. Diese Ergebnisse ließen sich nach einer anderen Methode bestätigen, indem das Selen in Bromwasser gelöst wurde. Die Reactionswärme war 42 920 cal. für metallisches, 48 680 cal. für glasiges und 43 300 cal. für solches Selen, das durch die Einwirkung der Luft auf Selenalkalien erhalten war; dasselbe hat das specifische Gewicht des metallischen Selens. Die Umwandlungswärme folgt hiernach für glasiges in metallisches Selen zu 5760 cal., etwas höher, als die früheren Zahlen.

J. H. van't Hoff und Ch. M. von Deventer<sup>2)</sup> machten folgende Mittheilungen über die *Umwandlungstemperatur* bei *chemischer Zersetzung*. Aus theoretischen Gründen muß es Erscheinungen chemischer Wechselwirkung geben, welche dem Schmelzen und Erstarren insofern analog sind, als bei einer gegebenen Temperatur nur ein Zustand des Systems bestehen kann, und es eine bestimmte *Uebergangstemperatur* giebt, bei welcher der eine Zustand vollständig in den anderen, entgegengesetzten übergeht. Hierher gehören die Schmelzungen fester Hydrate (z. B. *Glauber-salz*), welche eigentlich eine chemische Zersetzung (in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigte Lösung) sind. Viel unzweifelhafter sind die

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 53. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2142.

Erscheinungen bei der Bildung des *Astrakanits*,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welcher aus Bittersalz und Glaubersalz unter Austritt von  $13\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Unterhalb  $21,5^\circ$  existiren die getrennten Salze, oberhalb dieser Temperatur bildet sich Astrakanit. Astrakanit mit Wasser ( $13\text{H}_2\text{O}$ ) erstarrt unter  $21,5^\circ$  wie Gyps unter Bildung der getrennten Salze. Ein Gemenge der letzteren geht oberhalb  $21,5^\circ$  in einen flüssigen Brei von Astrakanit und Wasser über. Diese Erscheinungen sind ferner quantitativ in großen Dilatometern verfolgt worden. — Die Löslichkeit des Astrakanits ist oberhalb  $21,5^\circ$  kleiner, als die der Sulfate; unterhalb  $21,5^\circ$  ist es umgekehrt. Ebenso wie die Curven der Löslichkeit schneiden sich die der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen; auch hier wurde dieselbe Umwandlungstemperatur gefunden. — Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich am *traubensauren Natrium-Ammonium*, welches unterhalb  $28^\circ$  in die beiden Doppeltartrate zerfällt, oberhalb  $28^\circ$  dagegen unverändert auskrystallisirt. Auch hier wurden die Erscheinungen im Dilatometer verfolgt und ergaben die Umwandlungstemperatur  $27,7^\circ$ . — *Kupfercalciumacetat* hat eine Umwandlungstemperatur bei  $70^\circ$ . — Auch bei der doppelten Zersetzung läßt sich eine Umwandlungstemperatur beobachten. Van't Hoff und Deventer benutzten die Reaction:  $2\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} = \text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Das entsprechende Salzgemisch verhält sich wie die erwähnten Doppelsalze; die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa  $31^\circ$ .

A. Irving<sup>1)</sup> veröffentlichte Bemerkungen über *Dissociation und Contactwirkungen*. Nach einer Auseinandersetzung des bekannten Satzes aus der kinetischen Gastheorie, daß die translatorische und innere Energie der Molekeln eines Gases nicht absolut gleich ist, sondern innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen um einen Mittelwerth schwankt, entwickelt Er in gleichfalls bekannter Weise die Erscheinungen der Dissociation daraus. Er weist weiter darauf hin, daß eine Wechselwirkung zwischen den *Gasmolekeln* gewöhnlich Dissociation der betheiligten Stoffe voraussetze, und entwickelt, wie die letztere durch Berührung

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 179.

mit Stoffen von grosser Oberfläche, wie Platinschwamm, hervor-  
gebracht werden kann, indem durch Condensation an der Ober-  
fläche die Zahl der dort zusammentreffenden Molekeln gesteigert  
und dadurch ihr Zerfall durch gegenseitige Stösse erleichtert  
wird. Zur Bestätigung dieser Anschauungen bringt Irving  
theoretische Betrachtungen von W. Thomson, sowie Hinweise  
auf die Erscheinungen am Radiometer und Beobachtungen von  
F. Siemens über die störende Wirkung erhitzter Flächen auf  
die Vollständigkeit der Verbrennung bei. — Hierzu bemerkte  
Th. Blunt<sup>1)</sup>, dass die Condensation von *Gasen* an Oberflächen  
Ihm durch folgende Betrachtung verständlich werde. Denkt man  
sich ein Gefäss, welches ein Gas enthält, immer kleiner werden,  
bis es von den Dimensionen des freien Weges der *Molekeln* werde,  
so bewegt sich innerhalb eines solchen Raumes eine Molekel  
nur zwischen den Wänden, ohne auf andere Molekeln zu stossen,  
und übt auf diese daher keinen Druck aus. Auch denkt Er  
sich die in solchen Fällen stattfindenden Stösse der Molekeln auf  
den festen Körper, z. B. ein Metall, energisch genug, um che-  
mische Verbindung hervorzubringen. — Irving<sup>2)</sup> erwiderte dar-  
auf, dass Seine Betrachtungen sich auf Anderes bezögen, als was  
Blunt behandle.

W. Ramsay und S. Young<sup>3)</sup> untersuchten in einer Arbeit  
über *Dissociation und Verdampfung*, ob dissociirbare Stoffe, wenn  
sie von einer freien Oberfläche bei bestimmtem Druck verdam-  
pfen (dynamische Methode der Dampfdruckbestimmung), dieselbe  
Beziehung zwischen Druck und Temperatur geben, wie bei der  
(statischen) Bestimmung im Barometerrohre. Es wurde gefunden,  
dass Stickstoffhyperoxyd, Salmiak und Essigsäure übereinstimmende  
Curven nach beiden Methoden geben, sich also wie beständige  
Stoffe verhalten, während alle anderen dissociirbaren Stoffe nach  
der dynamischen Methode keine Curve ergaben, indem die Ver-  
flüchtigungstemperaturen unabhängig vom Druck waren.

E. und L. Natanson<sup>4)</sup> haben Ihre früheren<sup>5)</sup> Versuche  
über die *Dissociation des Untersalpetersäuredampfes* nach einer

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 212. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 236. — <sup>3)</sup> Lond. R. Soc. Proc.  
39, 228; Chem. Soc. J. 49, 970. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 606. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 221.

ständen giebt, durch welche das Gas geführt werden kann, ohne bemerklich vom Mariotte'schen Gesetze abzuweichen. Ebenso giebt es Reihen von Zuständen, durch welche es dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetze folgt. Theoretische Folgerungen, welche über die Gestalt der Curven, welche diese Zustände graphisch darstellen, aus der oben gegebenen Formel gezogen werden, finden sich an der Erfahrung bestätigt.

E. J. Maumené<sup>1)</sup> bespricht die *Zersetzung des Kaliumchlorats durch die Wärme* auf Grundlage Seiner „allgemeinen Theorie der chemischen Wirkung“<sup>2)</sup>.

G. Lemoine<sup>3)</sup> hat die *Wechselwirkung zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einflusse der Wärme* untersucht. Bei 50° beginnt Kohlendioxyd sich zu entwickeln, indem die Oxalsäure durch das Eisensalz oxydirt wird. Die Reaction verläuft mit steigender Temperatur immer schneller. Sie wurde bei 100° genauer untersucht. Für äquivalente Mengen von *Eisenchlorid* und *Oxalsäure* entwickelte Er die Formel  $dy/dt = (p - y)k$ , worin  $y$  die zur Zeit  $t$  umgewandelte Menge,  $p$  die ursprüngliche Menge und  $k$  eine Constante ist; die Integration giebt  $\log(1 - y/p) = -ct$  (worin wegen Einführung Brigg'scher Logarithmen die Constante einen anderen Werth hat). Die Versuche stimmen leidlich mit der Formel überein. Bei der Verdünnung nimmt die Geschwindigkeitsconstante relativ zu, entsprechend der zunehmenden Zerlegung des *Eisenchlorids* durch Wasser, welche von Debray<sup>4)</sup>, Tichborne<sup>5)</sup>, Wiedemann<sup>6)</sup>, Krecke<sup>7)</sup> u. A. nachgewiesen ist. Ein Ueberschuß an Eisenchlorid und ein Zusatz von Eisenchlorür hat keinen grossen Einfluß, ebenso wenig ein mäßiger Zusatz von Salzsäure; wird letztere stark vermehrt, so nimmt die Zersetzung sehr ab und wird fast Null. Ein Zusatz von *Oxalsäure* wirkt bis zum Doppelten der theoretischen Menge beschleunigend, alsdann aber stark verzögernd. Der Punkt macht sich gleichzeitig durch eine charakteristische Grünfärbung der Lösung geltend.

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 145. — <sup>2)</sup> Theorie générale de l'Action chimique, 1880. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 289. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, 64. — <sup>5)</sup> JB. f. 1871, 114. — <sup>6)</sup> JB. f. 1874, 100 f. — <sup>7)</sup> JB. f. 1871, 111.

H. Lescoeur hat die *Dissociation des Kupfervitriols* bei 45° resp. 78° untersucht, indem Er folgeweise das Krystallwasser entfernte. Es ergaben sich folgende Dissociationsspannungen

bei 45°				bei 78°			
$\text{CuSO}_4 + 5,08 \text{ H}_2\text{O}$		58 mm		$\text{CuSO}_4 + 5,06 \text{ H}_2\text{O}$		304 mm	
"	4,85	"	30 "	"	4,13	"	233,5 "
"	4,64	"	30 "	"	3,71	"	238 "
"	3,87	"	30 "	"	3,41	"	233 "
"	2,37	"	18 "	"	2,61	"	142 "
"	1,06	"	15 "	"	2,10	"	145 "
"	0,98	"	unbestimmbar	"	1,79	"	148 "
				"	1,00	"	unter 10 "

Bei 220° ergab sich:  $\text{CuSO}_4 + 0,98 \text{ H}_2\text{O} = 666 \text{ mm}$  und  $\text{CuSO}_4 + 0,45 \text{ H}_2\text{O} = 603 \text{ mm}$ . Somit lassen sich drei Salze von verschiedener Spannung unterscheiden:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dieselben haben bei verschiedenen Temperaturen folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10°	2,8	—	—
15°	4	—	—
20°	6	—	—
25°	8,5	—	—
30°	12,5	5	—
35°	17	7,5	—
40°	23	11	—
60°	72	45	—
80°	263	168	—
100°	688	526	—
163°	—	—	11
186,5°	—	—	44
206°	—	—	143
220°	—	—	666

Lescoeur bemerkt, daß Gleichgewichtszustände mit ganzen Krystallen sich nur äußerst schwer erreichen lassen; ein feines Pulver ist zu den Versuchen viel mehr geeignet. Schließlich

wendet Er sich gegen die Versuche von Müller-Erzbach<sup>1)</sup>; da die Geschwindigkeit der Dissociation von dem physikalischen Zustande des Salzes abhängt, könne sie kein Maß der relativen Dampfspannung sein.

W. Müller-Erzbach<sup>2)</sup> polemisiert in einer Notiz über die *Dissociation des Kupfervitriols* gegen einige Mißverständnisse, deren sich H. Lescoeur<sup>3)</sup> bei der Erwähnung Seiner<sup>4)</sup> Arbeiten schuldig gemacht habe.

H. Dixon<sup>5)</sup> hat über die *Verbrennung des Cyans* Mittheilungen gemacht, durch welche frühere Angaben<sup>6)</sup> berichtigt und ergänzt werden. Es schien anfangs, als ob trockenes Cyan mit Sauerstoff nicht entzündbar sei, doch ergab sich in der Folge, daß die Entzündung wesentlich von der Natur des Funkens abhängt; ein starker bewirkt Entzündung, ein schwacher nicht, ob die Gase trocken oder feucht sind. Vergleichende Versuche mit Eudiometern, in denen die Elektroden verschiedene Entfernung hatten, ergaben Explosion mit langen, keine mit kurzen Funken. Jene trat auch nach sorgfältigstem Trocknen ein. Es wurde schließlich in 10 Fuß langen Stahlröhren die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion untersucht. Während beim Kohlenoxyd-Knallgas die Geschwindigkeit mit steigender Wasserdampfmenge zunimmt, übt Wasserdampf auf das Cyanknallgas eine deutlich verzögernde Wirkung aus. Die nachstehende Tabelle giebt die Geschwindigkeiten in Metern pro Secunde:

Kohlenoxydknallgas		Cyanknallgas	
Getrocknet mit $P_2O_5$	36	Getrocknet mit $P_2O_5$	813
„ „ $H_2SO_4$	119	„ „ $P_2O_5$	811
Gesättigt bei $10^0$	175	„ „ KOH	808
„ „ $35^0$	244	Gesättigt bei $15^0$	752
„ „ $60^0$	317	„ „ $15^0$	741

Eine gühende Platinspirale veranlaßt eine stille Verbrennung des Cyanknallgases wie beim Kohlenoxydknallgas; dabei bilden sich braune Dämpfe; der Feuchtigkeitszustand hat darauf keinen Einfluß.

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 229. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2877. — <sup>3)</sup> Oben S. 237. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 229. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 49, 384. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 89 (Kohlenoxyd).

H. Lescoeur<sup>1)</sup> hat die *Geschwindigkeit der Dissociation* des sauren *Natriumacetats* gemessen, indem Er dasselbe bei 100° in einer kleinen Glocke neben Kalk stehen liefs und die Gewichtsabnahme bestimmte. Diese erweist sich ziemlich unregelmäfsig, doch vermeint Er die Existenz des Diacetats und des Sesquiacetats deutlich zu erkennen. — In einem Zusatze polemisiert Derselbe gegen die Absicht Müller-Erzbach's<sup>2)</sup>, aus derartigen Versuchen an krystallwasserhaltigen Salzen die relativen Dampfspannungen des Krystallwassers abzuleiten, da die Geschwindigkeit der Dissociation nicht nur vom Dissociationsdruck, sondern auch vom Zustande des festen Stoffes abhängt.

---

#### Elektrisch-chemische Untersuchungen.

F. Koláček<sup>3)</sup> stellt in einer Notiz über das *Goldblatt-elektroskop* eine Beziehung zwischen dem Divergenzwinkel und der zwischen den Blättern und der leitenden Umgebung bestehenden Potentialdifferenz auf.

S. Bidwell<sup>4)</sup> modificirt den Wheatstone'schen *Rheostaten*, indem Er den Widerstandsdraht auf einen Cylinder zu einer Schraube aufzieht und in die drehbare Axe ein Schraubengewinde einschneidet, welches in einer den Strom zuführenden Mutter lagert. Die zweite Polklemme ist mit einer Feder verbunden, welche einen Kupferstift gegen den Draht drückt.

A. Grosse<sup>5)</sup> verfertigte einen eigenthümlich construirten *Drahtbandrheostaten*; die Beschreibung desselben mufs in der Abhandlung nachgesehen werden.

W. Hallwachs<sup>6)</sup> giebt einen *Potentialverstärker* für die elektrometrischen Messungen kleinerer Potentiale, etwa von der Gröfsenordnung eines Volt, an.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 981. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 229. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 525. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 29. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 674. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 300.



J. Kessler's <sup>1)</sup> *Normalinstrument für absolute Messungen* ist eine Art Tangentenbussole nach dem Gaugain'schen Princip.

F. Kohlrausch <sup>2)</sup> beschreibt einen einfachen absoluten *Strommesser* für schwache elektrische Ströme, dessen Einrichtung im Wesentlichen eine an einer Spiralfeder von Neusilberdraht aufgehängte magnetisirte Stahlnadel und eine Drahtspule, welche beim Durchgange des Stromes die Nadel in ihre Durchbohrung hineinzieht, ausmacht. Eine solche Stromwage für Stromstärken von 0,001 bis 0,01 Ampère hat eine Drahtspule von 60 mm Länge, 6 und 35 mm innerem und äußerem Durchmesser mit etwa 10 000 Windungen feinsten Kupferdrahtes. Als Nadel dient eine 90 mm lange Stopfnadel mit einer Hornscheibe als Dämpfer. Diese dient gleichzeitig als Index zum Ablesen der auf einem die Spiralfeder und Nadel umgebenden Glasrohr angebrachten Scala.

J. Kollert <sup>3)</sup> beschreibt ein *neues Galvanometer*, welches wie das Rosenthal'sche <sup>4)</sup> besonders zu physiologischen Zwecken geeignet sein soll.

T. Gray <sup>5)</sup> beschreibt ein neues *Normal-Sinus-Galvanometer*, dessen wesentliche Bestandtheile eine sehr lange Spirale mit einer einzigen Windungsreihe und ein in der Mitte derselben aufgehängter kleiner Magnet sind. Ein Fernrohr ist an dem einen Ende der die Spirale tragenden, um eine durch die Mitte der Spirale gehenden Axe drehbaren Röhre befestigt und geeignete Hilfsmittel werden angewendet, um die Einstellung des mit dem Magnet im Inneren der Spirale hängenden Spiegels zur sicheren Beobachtung zu bringen.

Richard <sup>6)</sup> beschreibt neue Formen von *Ampèrometern*, welche von Sir W. Thomson construiert wurden.

Lord Rayleigh <sup>7)</sup> construirte ein *Differentialgalvanometer*, dessen einer Drahtkreis von circa 1 Fuß Umfang aus 10 gleichen, 8 Fuß langen isolirten und hinter einander verlötheten Kupfer-

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 634. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 403. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 491. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 232. — <sup>5)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 368. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 192. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 46.

drähten besteht, während der andere gleich große Kreis zehn ebensolche Drähte neben einander verbunden trägt. Die Enden des letzteren Stromkreises wurden mit parallelen, durch eine isolirende Schicht getrennten Kupferstreifen, denen der Strom durch zusammengedrehte Bleistreifen zugeführt wird, verbunden, während entsprechende Vorsichtsmaßregeln für den Kreis des schwächeren Stromes nicht getroffen wurden.

R. Scharfhausen<sup>1)</sup> beschreibt als *Solenoidgalvanometer* eine neue Vorrichtung zur Strommessung. Der weitere Schenkel eines U-förmigen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohres ist mit einer Spirale umgeben. Auf dem Quecksilber in demselben schwimmt ein beiderseits geschlossenes, mit dem unteren Viertel seiner Länge in der Spirale ruhendes Eisenrohr, welches beim Durchleiten des Stromes gehoben oder hinabgezogen wird. Der Stand des Quecksilbers in dem engeren Rohre wird hierbei geändert und die Aenderung, welche von dem Durchmesser desselben abhängt, dient als Maß des Stromes.

R. Shida<sup>2)</sup> beschreibt einen *Apparat* zur beständigen *Aufzeichnung der Stärke und Richtung veränderlicher Ströme*, der besonders zum Studium der Erdströme bei Telegraphenleitungen bestimmt ist.

Die von E. Bichat und R. Blondlot<sup>3)</sup> angegebenen *Apparate für absolute elektrometrische Messungen* sind ohne Zeichnung und Eingehen auf die Theorie nicht wohl zu beschreiben.

H. Pellat<sup>4)</sup> construirte ein absolutes *Elektrodynamometer*, welches die Stromintensität mit einer Genauigkeit von  $1/2000$  zu messen gestattet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einer langen Spirale mit horizontaler Axe und einer kurzen Spirale mit verticaler Axe im inneren der ersteren. Der Strom wird durch beide Spiralen geleitet; seine Wirkung ist ein Drehungsmoment auf die innere Spirale, demzufolge diese ihre Axe horizontal zu stellen sucht. Zur Messung des Drehungsmomentes

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 47; vergl. übrigens JB. f. 1885, 231. —

<sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 96. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 753; 103, 245. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 1189.

ist die bewegliche Spirale in geeigneter Weise mit einer Wage verbunden.

M. Deprez<sup>1)</sup> construirte ein *Instrument zur beliebigen Erzeugung einer bestimmten Elektrizitätsmenge*. Dasselbe besteht aus einer U-Röhre von Glas, deren Schenkel beide in Kugeln endigen, die vor der Lampe geschlossen wurden, nachdem die Röhre mit Wasser, in welchem Phosphorsäure gelöst wurde, gefüllt worden war, so aber, daß die eine Kugel noch Luft über der Flüssigkeit enthielt, während die andere ganz gefüllt war. In die Wand der gefüllten Röhre, sowie in den oberen Theil des Schenkels unter derselben sind Platindrähte eingeschmolzen, so daß man ein Elektrodenpaar unter und eins in der Kugel hat. Durch das untere läßt man den Strom gehen, der nun Knallgas entwickelt, welches die Flüssigkeit in den anderen Schenkel drückt und bewirkt, daß die Luft in der zweiten Kugel comprimirt wird. Der Stand der Flüssigkeit giebt einen Maßstab für die Gesamtsumme der durch den Apparat geflossenen Elektrizität. Der Apparat wird wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt, wenn man zwischen den oberen Platindrähten einen Funken überschlagen läßt. Seine Empfindlichkeit hängt von dem Druck der Luft in der wasserfreien Kugel ab und läßt sich beim Zuschmelzen derselben reguliren.

N. von Klobukow<sup>2)</sup> beschreibt einige *Apparate für elektrochemische Untersuchungen*, ein Universalstativ, einen V-förmigen „Schenkelapparat“ für Elektrolysen u. s. w.

Th. Stanecki<sup>3)</sup> giebt eine Einrichtung an, welche den Zweck hat, den polarisirenden Wasserstoff bei Elementen mit Kupferplatten durch Lüftung unschädlich zu machen. Das „*depolarisirende Element*“ Stanecki's besteht aus einem Troge mit der Erregungsflüssigkeit und einer Zinkplatte, sowie einem kupfernen Sternrade mit 16 radial gestellten Kupferdrähten, welche bei der Drehung des Rades abwechselnd in die Flüssigkeit tauchen. Die Verbindung der Leitung mit der Kupferplatte wird ermöglicht,

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 664. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 478. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 1886, 46 (Ausz.).

indem auf der Axe, welche letztere trägt, eine stets in ein Quecksilbergefäß tauchende Metallscheibe befestigt wird.

Schäfer und Montanus<sup>1)</sup> machten einige Mittheilungen über das *Kalielement von Dun*, in welchem ein hohler Kohlen-cylinder, der mit Kohlenstücken bis zu zwei Drittel seiner Höhe und mit darauf geschichtetem Kaliumpermanganat gefüllt ist, einem Zinkcylinder in Kalilauge ( $\frac{1}{3}$ ) gegenübersteht.

In Pollack's *Regenerativ-Element*<sup>2)</sup> befindet sich auf dem Boden eines mit Salmiak- oder Kochsalzlösung gefüllten Glases ein niedriger Zinkcylinder, darüber ein unten galvanoplastisch verkupfter Kohlencylinder. Durch die secundären Ströme auf dem unteren Ende der Kohle entsteht eine Kupferlösung, aus welcher durch den Hauptstrom das Kupfer regenerirt wird.

Die Mittheilungen von F. Wächter<sup>3)</sup> über die *Artunterschiede der positiven und negativen Elektricität* behaupten eine asymmetrische Anordnung der Niveauflächen bei positiver und negativer Elektricität unter sonst gleichen Bedingungen.

L. Palmieri<sup>4)</sup> hat neue Versuche angestellt, um die Frage nach der *Elektricitäts-erregung bei der Condensation von Wasserdämpfen* zu entscheiden, namentlich mit Rücksicht auf das negative Resultat, welches Kalischer<sup>5)</sup> erhalten hat. Mit einer 12 cm weiten isolirten Platinschale, welche mit festgestampftem Schnee gefüllt und mit der unteren Platte eines Condensators verbunden war, erhielt Palmieri einen Ausschlag des Goldblattelektroskopes, welcher positive Ladung der unteren Platte anzeigte, wenn die vorher eine Minute lang mit der Erde verbunden gewesene obere Condensatorplatte abgehoben wurde. — Des Weiteren stellte Palmieri Versuche an, um zu zeigen, daß sich Elektricität bei der Verdunstung des Wassers unter dem alleinigen Einfluß der Sonnenstrahlen bildet.

S. Kalischer<sup>6)</sup> hält hingegen Sein früheres negatives Resultat aufrecht und kritisirt Palmieri's Versuche, von denen

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 504. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 629. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 427. — <sup>4)</sup> Ann. phys. Beibl. 10, 232. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 191. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 407.

Er glaubt, daß sie durch Nichtvermeidung von Fehlerquellen unzuverlässig geworden sind. Namentlich soll die Entwicklung von Reibungselektricität bei den Manipulationen mit dem Goldblattelektroskop die Ursache für die beobachteten Ladungen bilden.

L. Sohncke<sup>1)</sup> giebt eine Reihe neuer Bestätigungen für die bereits von Faraday gemachte Beobachtung, daß Eis durch Reibung mit Wasser positiv elektrisch wird. Auch wurde die positive *elektrische Erregung des Eises* beim Reiben mit verschiedenen anderen Körpern constatirt. Diese Versuche wurden unternommen zur Begründung einer Theorie vom *Ursprung der Gewitterelektricität*, welche einerseits auf der oben erwähnten physikalischen Thatsache ruht und sich andererseits auf die meteorologische Beobachtung stützt, daß jedesmal vor Ausbruch eines Gewitters Wasserwolken (cumuli) und Eiswolken (cirri, cirrostrati) gleichzeitig am Himmel auftreten.

J. Luvini<sup>2)</sup> machte darauf aufmerksam, daß das Vorhandensein eines Widerstandes gegen elektrische Entladungen in Gasen und Dämpfen nichts beweise für die Frage, ob die gasförmigen Körper Leiter der Elektricität oder Isolatoren seien. Um die *Elektricitätsleitung der Gase und Dämpfe* zu prüfen, hängt Luvini an parallelen, sehr langen Bündeln von Coconfäden eine Messingkugel und eine Hollundermarkkugel auf und bringt die Fäden in solche Entfernung von einander, daß die Kugeln sich berühren, wenn sie nicht elektrisirt sind. Eine Ladung der Messingkugel stößt die Hollundermarkkugel ab, und die Verminderung der ersten Ablenkung giebt bei Anwendung verschiedener Gase und Dämpfe in der Umgebung der Kugeln einen Maßstab für den in allen Fällen ziemlich constanten Elektricitätsverlust durch Mittheilung an die Staubtheilchen der Luft und durch die sehr geringe Leitung der Aufhängefäden, sowie für den variablen Verlust an das umgebende Gas. Es zeigte sich, daß ein solcher nicht vorhanden ist, da die Verminderung der Ablenkung bei mit

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 550, vgl. auch Ann. Phys. Beibl. 10, 58. —

<sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 495.

Wasserdampf gesättigter Luft von 16 bis 100°, Wasserstoff, Kohlensäure, Rauch einer ausgelöschten Kerze u. s. w. in derselben Weise erfolgte. Die scheinbare Elektrizitätsleitung feuchter Luft ist auf Condensation von Wasserdampf an den Aufhängevorrichtungen zurückzuführen.

L. Palmieri<sup>1)</sup> hat mannigfache Versuche über die bei der Verbrennung der Körper erzeugte Elektrizität und die *elektrische Ladung von Flammen* angestellt, woraus Er die allgemeineren Schlüsse zieht, daß stets bei der Verbindung zweier einfacher Körper Elektrizität auftritt, daß die bei der Elektrolyse elektronegativ erscheinenden Körper bei der Synthese positive Elektrizität entwickeln und umgekehrt, und daß die beim Einsenken des Zinks in Schwefelsäure erhaltene negative Elektrizität von dem elektropositiven Zink selbst herrühren könne, ohne daß sie mit dem Sauerstoff im Wasser in Beziehung stehe.

S. Olearski<sup>2)</sup> theilte einige Versuche über das *diëlektrische Verhalten von Gasmischungen* mit. Dieselben sind von vorwiegend physikalischem Interesse.

E. Cohn und L. Arons<sup>3)</sup> gaben Beiträge zur Lösung der Frage, ob die *Diëlektricitätsconstante* eines Leiters unendlich groß sei oder ob ihr nicht vielmehr ein endlicher Werth zukomme, der mit dem Leitungsvermögen in gesetzlicher Beziehung stehe. Die Gesichtspunkte der Untersuchung sowohl als die angewendeten Beobachtungsmethoden lassen sich nicht ohne näheres Eingehen auf die mathematische Elektrizitätslehre besprechen. Das Resultat der Untersuchung, welche sich auf flüssige Substanzen, eine Mischung von Anilin und *Benzol*, reines *Xylol*, drei Mischungen von Anilin und *Xylol* in verschiedenen Verhältnissen, eine Mischung von Canadabalsam und *Benzol*, sowie reines *Ricinusöl*, beschränkte, bringt zur Evidenz, daß die Vorgänge der veränderlichen Strömung sich bei diesen Flüssigkeiten durch das gleichzeitige und unabhängige Bestehen einer galvanischen Leitung und Entstehen einer diëlektrischen Polarisation er-

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 429. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 643. —

<sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 454.

klären. — Diëlektricitätsconstante und Leitungsvermögen bestimmen sich indessen nicht gegenseitig. — Die von der Maxwell'schen Theorie geforderte Uebereinstimmung zwischen der Quadratwurzel der auf Luft bezogenen Diëlektricitätsconstanten und dem Brechungsexponenten der Substanz für Strahlen von unendlich großer Wellenlänge bestätigte sich nicht.

G. Quincke<sup>1)</sup> hat Seine Untersuchungen über die *Eigenschaften diëlektrischer Flüssigkeiten*<sup>2)</sup> fortgesetzt. Die Details der Versuchsanordnungen und Beobachtungen entziehen sich der Besprechung, weshalb im Folgenden nur die Ergebnisse der Untersuchung wiedergegeben werden. — Für große elektrische Kräfte wird die *Diëlektricitätsconstante* einer Flüssigkeit wenig kleiner gefunden, wie für kleine elektrische Kräfte, sowohl mit Quincke's elektrischer Wage<sup>3)</sup> als auch mit der Capacität eines Condensators. — Mit der elektrischen Wage ergibt sich die Diëlektricitätsconstante einer Flüssigkeit 10 bis 50 Proc. größer als mit dem Condensator. Der Unterschied beider Bestimmungen ist im Allgemeinen um so größer, je größer die Diëlektricitätsconstante ist. — In verschiedenen diëlektrischen Flüssigkeiten ist die Schlagweite für dieselbe elektrische Potentialdifferenz verschieden, aber stets viel kleiner als in Luft. — Die zur Funkenbildung im Inneren einer diëlektrischen Flüssigkeit notwendige elektrische Potentialdifferenz nimmt mit der Schlagweite zu, aber langsamer als diese Schlagweite. — Der elektrische Druck in der diëlektrischen Flüssigkeit bei dem Auftreten des Funkens ist bei größerer Schlagweite geringer als bei kleiner Schlagweite. — Die Intensität eines constanten elektrischen Stromes in der Flüssigkeit wächst schneller, als die ihn erregende elektromotorische Kraft. Das Ohm'sche Gesetz gilt nicht mehr für diese Flüssigkeiten. — Einige Erscheinungen sprechen für eine elektrolytische Zersetzung der diëlektrischen Flüssigkeit, sobald die elektrische Kraft in derselben zwischen den Elektroden einen bestimmten Grenzwert überschreitet, der für verschiedene Flüssigkeiten verschieden groß ist.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 529. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 191.



Die Untersuchung J. Curie's<sup>1)</sup> über das *specifische Inductionsvermögen und die Leitungsfähigkeit der Diëlektrica* läßt keinen Auszug zu, so weit es sich um die Methode derselben und die Versuchsanordnungen handelt. Aus den Resultaten ist hervorzuheben, daß als die besten Diëlektrica *Steinsalz* und *Flussspath* gefunden wurden; dieselben besitzen kaum Leitungsvermögen. *Quarz*, parallel zur Axe geschnitten, abgespaltene *Topasplatten*, *Glimmer*, *Ebonit* sind ebenfalls gute Isolatoren; stärkere Leitung zeigen *Doppelspath* senkrecht zur Axe, *Doppelspath* parallel zur Axe, *Quarz* senkrecht zur Axe, *Schwerspath*, rosenfarbener *Turmalin*, grüner *Turmalin*, *Alaun*, *Glas*. Die von Maxwell aufgestellte *Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit und der Wärmeabsorption* scheint insofern sich zu bestätigen, als die besten Diëlektrica, *Steinsalz*, *Schwefel*, *Flussspath*, am diathermansten sind. Auch für *Ebonit* bestätigt sich diese Regel.

B. von Kolenko<sup>2)</sup> hält Hankel's Berichtigung<sup>3)</sup> gegenüber die Gültigkeit Seiner Auffassung betreffend die *Pyroëlektricität von Krystallen*<sup>4)</sup> aufrecht und führt neue Versuche an, welche dieselbe zu erweisen geeignet seien.

E. Riecke<sup>5)</sup> veröffentlichte eine eingehende Studie über die *Pyroëlektricität des Turmalins*. Das Ziel der Untersuchung bestand erstens in der Ermittlung des Gesetzes, nach welchem bei der Abkühlung die elektrische Ladung ansteigt und wieder verschwindet, zweitens in der Ermittlung der Abhängigkeit, in welcher das jeweilig erreichte Maximum der Ladung von der GröÙe der Abkühlung steht, und drittens in der Bestimmung der auftretenden Ladungen nach absolutem, elektrostatischem Maße. — Auf die Methode und die Details der Untersuchung können wir nicht eingehen, dagegen führen wir als das gesicherte Ergebniß derselben die folgenden Sätze an: Bei der Abkühlung tritt das Maximum der elektrischen Ladung ein, wenn der Turmalin zuvor in seinem ganzen Inneren die Temperatur des Erwärmungsraumes angenommen hatte. — Die einer

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 928. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 416. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 228. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 234. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 43.



gleichmäßigen Erwärmung entsprechende Ladung ist nahezu dieselbe, wie die bei einer ungleichmäßigen Erwärmung auftretende, wenn die mittlere Temperatur der letzteren der constanten Temperatur der ersteren gleich ist. — Für den Verlauf der elektrischen Ladung bei der Abkühlung wird eine empirische Formel aufgestellt.

H. Schedtler veröffentlichte *experimentelle Untersuchungen über das elektrische Verhalten des Turmalins*<sup>1)</sup>, welche mit Hülfe der Kundt'schen Bestäubungsmethode<sup>2)</sup> ausgeführt wurden und mannigfache Aufschlüsse über die Abhängigkeit der pyroelektrischen Erscheinungen von dem Bau der Krystalle und ihrer sonstigen Beschaffenheit geben.

K. Mack<sup>3)</sup> wandte die Kundt'sche Bestäubungsmethode<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der *Pyroelektricität brasilianischer Topase* an. Ueber die Beschreibungen und Zeichnungen der elektrischen Figuren läßt sich nicht referiren. Die Untersuchung führte zu dem Schluß, daß der brasilianische Topas in jedem seiner optisch verschieden orientirten Felder eine einzige elektrische Axe besitzt, welche im Allgemeinen mit keiner krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt. In je zwei Feldern, welche symmetrisch zu einer der beiden Rhombusdiagonalen liegen, verlaufen auch die elektrischen Axen symmetrisch. Mack weist ferner auf einige Anomalien im optischen Verhalten des brasilianischen Topases hin.

A. Kundt und E. Blasius<sup>4)</sup> gaben einen zur Untersuchung der *Pyroelektricität der Krystalle* nach des Ersteren Bestäubungsmethode<sup>2)</sup> geeigneten Erhitzungs-Apparat an und veröffentlichten Beschreibungen und Zeichnungen von Bestäubungsfiguren auf *Amethystplatten*, sowie einige Bemerkungen über den Einfluß, welchen Risse und Sprünge in einem Krystall auf das pyroelektrische Verhalten desselben ausüben.

Zwischen Lord Rayleigh<sup>5)</sup> und F. Himstedt<sup>6)</sup> fand eine Discussion über die von Letzterem angewendete Methode der

---

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Marburg. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 200. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 153. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 145. — <sup>5)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 10. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 338.

*Ohmbestimmung*<sup>1)</sup> statt, wobei Dieser die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode gegenüber den von Lord Rayleigh geäußerten Zweifeln vertheidigt.

F. Uppenborn<sup>2)</sup> bestimmte die Constanten des *Nickelindrahtes*, welcher zur Herstellung von Widerstandsspulen empfohlen wird. Das Nickelin ist ein Metallgemisch vom specifischen Gewicht 8,88, dem specifischen Leitungswiderstand bei 0° von 0,4117 Ohm und dem sehr geringen Temperaturcoefficienten 0,00028. Der Draht wurde von H. Kirchhof in Berlin bezogen.

H. Tomlinson<sup>3)</sup> führte zahlreiche Bestimmungen der Widerstandsänderung aus, welche bei *Kobalt*, *Magnesium*, *Stahl* und *Platin-Iridium* durch longitudinale Zugkräfte hervorgebracht wird. Ein Referat über die zahlreichen Einzelergebnisse der umfangreichen Untersuchung ist unmöglich.

H. Götz und A. Kurz<sup>4)</sup> haben messende Versuche über die Abnahme des *Leitungsvermögens gespannter Drähte* bei Zunahme des spannenden Gewichtes angestellt.

H. Götz<sup>5)</sup> bestimmte die Veränderungen, welche der *Leitungswiderstand von Drähten* beim Durchgange verschieden starker Ströme erfährt, indem Er dieselben zur Vermeidung der Erwärmung in eine mit Wasser gefüllte Rinne legte, Ströme von 1 bis 6 Bunsen'schen Elementen hindurchsandte und mit Hülfe einer Wheatstone'schen Brückencombination und einer Thermosäule von 20 Elementen die Widerstände maß. Unter anderem ergab sich, daß bei harten *Kupfer-* und *Neusilberdrähten* der Widerstand bei wachsender Stromstärke erst sinkt und dann steigt, bis über den Anfangswerth hinaus. Weiche Kupferdrähte zeigen anfangs constantere Widerstände, welche bei höheren Stromstärken steigen. Weiche Neusilberdrähte zeigen kein bestimmtes Verhalten.

F. Auerbach<sup>6)</sup> untersuchte die Abhängigkeit der *Elektricitätsleitung von Metallpulvern* von ihrer Dichtigkeit und fand, daß der Leitungswiderstand der in Röhren eingeschlossenen Metallpulver, so lange sie sich annähernd gleichförmig vertheilen

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 247; f. 1885, 243. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 772. —

<sup>3)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 39, 503. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 364. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 709. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 604.

lassen, eine mit abnehmender Dichtigkeit stetig wachsende Gröfse hat. Unter verschiedenen Pulvern desselben Metalls, welche sämmtlich dieselbe durchschnittliche Dichtigkeit besitzen, hat dasjenige den kleinsten Widerstand, dessen Vertheilung am gleichförmigsten ist; also hat beispielsweise das grobkörnigere Pulver den gröfseren Widerstand. Der Widerstand des *Silberpulvers* ist im Mittel der 7,6ten Potenz seiner Dichtigkeit umgekehrt proportional, und auch bei anderen Pulvern wächst der Widerstand enorm schnell mit abnehmender Dichtigkeit.

F. Calzecchi-Onesti<sup>1)</sup> hält gegenüber Auerbach (oben) Seine Resultate aufrecht, dafs *Metallpulver* bis zu einer gewissen Dichtigkeit den Strom gar nicht, dann aber sofort mit endlicher *Leitungsfähigkeit* leiten. Der Widerspruch kann nach Ihm entweder in der Behandlung der Pulver oder in deren verschiedener Feinheit seinen Grund haben.

C. L. Weber<sup>2)</sup> untersuchte das *elektrische Leistungsvermögen der leicht schmelzbaren Metallgemische* von Rose (48,90 Thle. Bi, 23,55 Sn, 27,54 Pb), Lipowitz (49,98 Bi, 12,76 Sn, 26,88 Pb, 10,38 Cd) und Wood (55,74 Bi, 13,73 Sn, 13,73 Pb, 16,80 Cd). Dieselben verringern, wie die gewonnenen Zahlentabellen und Curven zeigen, ihren Widerstand nur sehr wenig mit abnehmender Temperatur, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden. Beim Erstarren zeigt sich ebenso wie bei den reinen Metallen eine plötzliche Abnahme des Widerstandes, jedoch nicht so stark, wie bei diesen. Bei Abkühlung unter dem Erstarrungspunkt erfolgt wieder eine regelmässige Verminderung des Widerstandes, wobei indessen in der Nähe von 20 bis 30° ein zweiter kleinerer Sprung eintritt. — Beim Erwärmen tritt diese Anomalie nicht auf, und der den Schmelzpunkt charakterisirende Sprung tritt bei höherer Temperatur ein, als beim Abkühlen.

T. C. Mendenhall<sup>3)</sup> hat Beobachtungen über die *Elektricitätsleitung von weichem Kohlenpulver unter Druck* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs der Leitungswiderstand der Kohle in der

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 772. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 145. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 358.

Form von zusammengepresstem Lampenrufs stark mit dem Druck, dem sie unterworfen ist, variirt. Ein kleiner Theil dieser Veränderung rührt zweifellos von dem Oberflächencontact zwischen der Kohle und den Elektroden her, während der weitaus grössere Theil der Veränderung als eine wirkliche Widerstandsänderung der Kohle erscheint. Uebrigens ist dieselbe starken Schwankungen unterworfen.

E. Hagenbach's Abhandlung<sup>1)</sup> über die *Fortpflanzung der Elektrizität im Telegraphendraht* entzieht sich wegen des vorwiegend mathematisch-physikalischen Inhaltes unserer Berichterstattung. Sie enthält ausser der Mittheilung eigener Bestimmungen auf schweizerischen Telegraphenlinien einen Abschnitt, welcher die Resultate älterer Versuche zusammenstellt und dieselben mit Hülfe des Ladungsgesetzes in annähernde Uebereinstimmung zu bringen sucht.

Eine von A. Föppl<sup>2)</sup> vorgeschlagene Methode, die absolute *Geschwindigkeit des elektrischen Stromes* zu bestimmen, ist von wesentlich theoretischem Interesse.

R. Colley<sup>3)</sup> bespricht Versuche, mittelst Seiner neuen Methode zur Erzeugung elektrischer Schwingungen das *Verhältniss zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektrizitätsmenge* zu bestimmen.

Aus F. Himstedt's<sup>4)</sup> Bestimmung des *Verhältnisses zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektrizität* lässt sich nur das Resultat berichten, da eine Besprechung der Methode ohne Eingehen auf die mathematische Theorie nicht möglich ist. Er fand für die in der neueren Literatur mit  $v$  bezeichnete Constante  $30,074 \cdot 10^9$  cm/sec im Mittel.

F. und W. Kohlrausch<sup>5)</sup> geben ausführlichen Bericht über die Methoden und Versuchsanordnungen, von welchen Sie bei Ihrer Bestimmung des *elektrochemischen Aequivalents des Silbers* Gebrauch gemacht haben. Das Schlussresultat ist in guter Uebereinstimmung mit dem nach anderer Methode von Lord Rayleigh<sup>6)</sup>

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 377. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 410. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 1. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 560. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 1. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 239; vergl. auch JB. f. 1885, 224 (Mascart).

gefundenen, nämlich  $E = 0,011183[\text{cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}]$ , d. h. der Strom von 1 Ampère scheidet in einer Secunde 1,1183 mg Silber ab.

H. le Chatelier<sup>1)</sup> prüfte die Gültigkeit der Formel für die *elektromotorische Kraft von Thermoelementen bei verschiedenen Temperaturen*, da dieselbe ( $E = at + bt^2$ ) bisher nur bis zu 400° verfolgt worden war. Die Elemente wurden aus Drähten von 1 m Länge hergestellt; die eine Löthstelle wurde auf der Temperatur des schmelzenden Eises erhalten, die andere mit einer schützenden Schicht von Magnesia umgeben und mit einem Blatt eines schmelzbaren Metalles umwickelt, welches dann erhitzt und geschmolzen wurde. Die folgende Tabelle giebt die Coefficienten  $a$  und  $b$  für verschiedene Combinationen unter der Voraussetzung, daß  $E$  in Mikrovolt gemessen werde.

	Natur der Elemente	Temperatur- intervalle	Werth der Coefficienten	
			$a$	1000 $b$
1.	{ Pt, käufliches } { Pd, käufliches } . . .	0 bis 1500°	+ 1,4	+ 7
2.	{ Pt, rein geschmolzen } { Pd, geschmiedet }	0 bis 1500°	+ 4,3	+ 7,3
3.	{ Pt, rein geschmolzen } { Pt, mit 10 Proc. Ir }	0 bis 1000° 1000 bis 1775°	— 8,6 — 12,2	— 3,6 + 0,6
4.	{ Pt, rein geschmolzen } { Pt, mit 20 Proc. Ir }	0 bis 1000° 1000 bis 1775°	— 11,3 — 16,8	— 5,2 — 0,2
5.	{ Pt, rein geschmolzen } { Pt, mit 10 Proc. Rh }	0 bis 1300° 1300 bis 1775°	— 4,3 — 14,5	— 4,4 + 3,1
6.	{ Pt, rein geschmolzen } { Pt, mit 5 Proc. Cu }	0 bis 1500°	— 1,3	— 2,4
7.	{ Pt, rein geschmolzen } { Fe, geschmiedet }	0 bis 700° 700 bis 1000°	— 16,6 — 2,5	+ 9,6 — 10,5

Derselbe<sup>2)</sup> machte eine vorläufige Mittheilung über einige Beobachtungen, die *Thermoëlektricität des Jodsilbers* be-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 819. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 917.

treffend, welche indessen von anderen Forschern schon constatirt wurden <sup>1)</sup>.

J. A. Ewing <sup>2)</sup> vervollständigt durch eine Untersuchung über den Einfluß von Zug und Magnetisirung auf die *thermo-elektrischen Eigenschaften des Eisens* frühere Arbeiten hierüber <sup>3)</sup>. Die Mittheilung ist eine kurze Uebersicht über den Inhalt einer späteren Veröffentlichung.

G. Chaperon <sup>4)</sup> studirte das *thermoëlektrische Verhalten einiger Substanzen*, welche zwischen eine von kaltem Wasser durchflossene dünne Silberröhre und einen eine schmelzbare Legirung enthaltenden und erhitzten eisernen Tiegel mit constantem Druck geprefst wurden. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit Hülfe eines Lippmann'schen Elektrometers gemessen. Dieselben schwankten sehr für verschiedene Stücke derselben Substanz, weshalb eine Wiedergabe der erhaltenen Zahlenwerthe unthunlich ist.

W. Donle <sup>5)</sup> lieferte einen Beitrag zu der Frage über das *thermoëlektrische Verhalten von Flüssigkeiten*. Die Methode der Untersuchung, bei welcher eine von der älteren Wild'schen abweichende Anordnung der Flüssigkeiten angewandt wurde, läßt sich nicht wohl kurz auseinandersetzen. Die Resultate können ebenfalls nicht im Einzelnen dargestellt werden, zumal sie wegen der vielen Fehlerquellen, mit denen solche Untersuchungen zu kämpfen haben, erheblich unter einander und von denjenigen älterer Experimentatoren abweichen. Die durch Erwärmung hervorgerufene Potentialdifferenz ergab sich bei allen untersuchten Combinationen von Flüssigkeiten der Temperaturdifferenz der Berührungsstellen im Allgemeinen nur annähernd proportional; indessen scheint für jede der in Berührung gebrachten Lösungen eine Concentration zu existiren, bei welcher die Proportionalität stattfindet. Die untersuchten *Chloride* lassen sich zu einer Reihe ordnen, so daß der Thermostrom immer von

---

<sup>1)</sup> W. Kohlrausch, JB. f. 1882, 151. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 246. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 92. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 860. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 574.

der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, falls Chlornatrium stets den einen der beiden Elektrolyten bildet:  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ . — Die thermoelektromotorische Kraft nimmt im Allgemeinen zu, wenn der Salzgehalt eines der Elektrolyten abnimmt; nur bei den Combinationen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4/\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}/\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaCl}/(\text{NH}_4)\text{Cl}$  wächst sie, wenn der Salzgehalt des zweiten Elektrolyten zunimmt. — Der thermoelektrische Strom ist gleich gerichtet mit dem Strom, der bei der Berührung der Elektrolyten entsteht. Bei Salzen derselben Säure ist der Thermostrom von gleicher Richtung, wie bei dem Contact der in den Salzen enthaltenen Metalle.

G. Forbes<sup>1)</sup> stellte eine *Combination von Thermosäule und Galvanometer* her, indem Er aus zwei halben Röhren von *Wismuth* und *Antimon* einen Cylinder durch Löthen zusammensetzt und die Löthfugen dünn feilt; in das Innere des Cylinders wird ein Magnet mit Spiegel gehängt und das Ganze mit einem massiven Messinggehäuse (der Dämpfung wegen) umgeben. Der Apparat erwies sich viel empfindlicher, als eine gewöhnliche Thermosäule mit Galvanometer, indem die durch Bestrahlung der Löthfuge entstehenden Thermoströme viel geringeren Widerstand haben, als in der gewöhnlichen Thermosäule. — Eine noch empfindlichere Anordnung wurde durch Zusammenlöthen zweier trapezoidischer Blöcke von Wismuth und Antimon, und Durchbohren eines Loches von 1 cm Weite nahe an der schmalen Seite, so daß die Axe des Loches in der Löthebene liegt, erhalten; in das Loch wird wieder eine „Thomson-Zelle“ (leichter Glasspiegel mit Magnet an einem sehr kurzen Conconfaden) gesteckt.

Die Abhandlung von H. Haga<sup>2)</sup> über die *Fortführung der Wärme durch den Strom* betrifft das sogenannte Thomson'sche Phänomen, d. h. die Erscheinung, daß in einem metallischen Leiter, in welchem ein Strom von einem Querschnitt bestimmter Temperatur zu einem anderen, der auf einer anderen Tempe-

---

<sup>1)</sup> London R. Soc. Proc. 40, 217. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 179.



ratur erhalten wird, fließt, eine Wärmemenge außer der in dem Joule'schen Gesetz auftretenden erzeugt wird. Das Vorhandensein des Thomson-Effectes in *Quecksilber*<sup>1)</sup> wird nach einer Methode, die ohne Eingehen auf die Details nicht besprochen werden kann, untersucht. Es wurde constatirt, daß das Thomson'sche Phänomen in Quecksilber negativ ist und in Betreff seiner Größe ergab sich, daß dieselbe 3,5mal kleiner ist als für Wismuth, worin nach Le Roux das Phänomen am stärksten auftritt.

E. Naccari und A. Battelli<sup>2)</sup> haben eine Untersuchung über das *Peltier'sche Phänomen* in *Flüssigkeiten* angestellt. Die Versuchsanordnung läßt sich kurz folgendermaßen charakterisiren: Vermittelt Metall-Endelektroden wird ein Strom durch einen Glascylinder, in welchem zwei verschiedene Flüssigkeiten über einander geschichtet sind, von unten nach oben und durch einen zweiten gleichen Cylinder von oben nach unten geleitet. Die Berührung der Flüssigkeiten wird durch je eine Pappscheibe vermittelt und auf diese wird in jedem der beiden Cylinder in geeigneter Weise die Kugel eines empfindlichen Thermometers gebracht. Durch Vergleichung der thermischen Effecte mit den veränderlichen Stromstärken ergab sich die Größe des Peltier'schen Phänomens nahezu proportional der Stromstärke. Untersuchungen verschiedener Sulfate und Chloride führten zu dem Schlusse, daß das Peltier'sche Phänomen bei Flüssigkeiten von derselben Größenordnung ist wie bei Metallen, während natürlich seine Größe von der Natur der Flüssigkeiten abhängt.

Dieselben<sup>3)</sup> geben in einer weiteren Mittheilung die Resultate an, welche Sie bei Combinationen von *Lösungen*, in denen gleich viele Moleküle der Salze enthalten waren, erhielten. Ferner wurden verschieden concentrirte *Salzlösungen* von Nitraten, Salpetersäure, Oxalaten, Acetaten, Jodiden, Bromiden, Jodsäure mit Rücksicht auf das Peltier'sche Phänomen unter-

---

<sup>1)</sup> Vergl. F. Braun, JB. f. 1885, 250 f. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 118. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 774.



sucht. Es ergab sich, daß beim Contact zweier verschieden concentrirter Salzlösungen stets die concentrirtere thermoëlektrisch das höhere Potential annimmt; bei den Säuren findet das Umgekehrte statt.

G. Gore <sup>1)</sup> stellte Untersuchungen über die Größe des *Peltier'schen Effectes* bei verschiedenen *Temperaturen* an, indem Er einen Strom von bestimmter Stärke durch Thermoelemente sandte, welche in einem durch Wasser erhitzten Luftbade auf verschiedene Temperaturen gebracht wurden, und dann die Elemente nach Loslösung von der stromgebenden Kette mit einem Galvanometer verband.

A. v. Ettingshausen und W. Nernst <sup>2)</sup> beobachteten und untersuchten eine Erscheinung, welche wahrscheinlich mit dem *Hall'schen Phänomen* in Zusammenhang steht. Eine rechteckige *Wismuthplatte*, etwa 5 m lang, 4 cm breit und 2 mm dick, mit zwei an den längeren Seiten einander gegenüber liegenden Elektroden versehen, wurde in das Feld eines Elektromagnets gebracht, so daß die Kraftlinien die Ebene der Platte senkrecht schnitten; dieselbe wurde durch federnde Kupferbleche getragen, in welche sie an den kürzeren Seiten eingeklemmt war, jedoch geschützt vor directer metallischer Berührung durch zwischengelegte Glimmerblätter. Bei Erhitzung des einen oder des anderen Kupferbleches durchfließt ein *Wärmestrom* der Länge nach die Platte; man beobachtet dann an einem Galvanometer, dessen Multiplicatorwindungen mit den Plattenelektroden verbunden sind, einen dauernden galvanischen Strom, sobald das magnetische Feld hergestellt wird. Die Richtung dieses Stromes wechselt mit der Art der Magnetisirung und mit der Richtung des Wärmestroms in der Platte; wird dem Wismuth von beiden Seiten Wärme zugeleitet, so verschwindet die Wirkung des Magnets.

E. van Aubel <sup>3)</sup> hat weitere Untersuchungen über die Frage, ob das *Hall'sche Phänomen in Diëlektricis* existire, an-

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 359. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 343. — <sup>3)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 12, 280.

gestellt und zwar mit negativem Erfolge, wie bei der ersten Arbeit <sup>1)</sup>).

Lord Rayleigh <sup>2)</sup> hat im Anschluß an eine frühere Untersuchung weitere Studien über die *elektromotorische Kraft* der von ihm als Normalelement empfohlenen *Clarke'schen Zelle* angestellt, auf Grund deren Er eingehende Vorschriften für die Construction derselben giebt.

W. von Uljanin <sup>3)</sup> vergleicht einige Methoden zur *Messung elektromotorischer Kräfte* hinsichtlich der Zuverlässigkeit ihrer Resultate. Die Vergleichung betrifft die Compensationsmethode von du Bois-Reymond, die von H. S. Carhart angegebene Anordnung <sup>4)</sup> und die elektrometrische Bestimmung.

H. Jahn <sup>5)</sup> giebt im Anschluß an die Arbeiten von Czapski <sup>6)</sup> und Gockel <sup>7)</sup> neue Bestätigungen für die Richtigkeit des von Helmholtz'schen Satzes, daß diejenigen galvanischen Elemente, deren *elektromotorische Kraft* mit steigender Temperatur zunimmt, *Wärme* aus ihrer Umgebung aufnehmen, während die Elemente mit negativen Temperaturcoefficienten Wärme abgeben. Die untersuchten Elemente wurden in ein Calorimeter gebracht, damit die erzeugte oder absorbirte secundäre Wärme direct gemessen werden konnte. — Die nachfolgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate. Die Werthe der „Stromwärmen“, welche in derselben aufgeführt werden, sind aus Messungen der elektromotorischen Kräfte und Stromstärken gewonnen; die Wärmemengen beziehen sich auf ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht des zweiwerthigen Kation. Die Ziffern I. bis VI. bezeichnen die untersuchten Elemente; I. ist ein Daniell'sches Element, III. bis V. sind Elemente von Warren de la Rue mit verschiedenen concentrirten Erregungsflüssigkeiten. Die specielle Zusammensetzung war die folgende:

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 229. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 79. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 657. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 240. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 21. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 242. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 241.

- I. Cu in  $\text{CuSO}_4$ , mit 100  $\text{H}_2\text{O}$ ; Zn in  $\text{ZnSO}_4$  mit 100  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 II. Cu in  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Pb in  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit 100  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 III. Ag in AgCl, Zn in  $\text{ZnCl}_2$  mit 100  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 IV. Ag in AgCl, Zn in  $\text{ZnCl}_2$  mit 50  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 V. Ag in AgCl, Zn in  $\text{ZnCl}_2$  mit 25  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 VI. Ag in AgBr, Zn in  $\text{ZnBr}_2$  mit 25  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Elektrom. Kraft bei 0°	Strom- wärme	Chemische Wärme	Temperatur- coefficient	Secundäre Wärme	
	Volt	Calorien	Calorien	Volt	gefunden	berechnet
I.	1,0962	50,526	50,110	+ 0,000 034	— 0,416	— 0,428
II.	0,47643	21,96	16,523	+ 0,000 385	— 5,437	— 4,844
III.	1,0306	47,506	52,17	— 0,000 409	+ 4,66	+ 5,148
IV.	1,0171	46,896	49,082	— 0,000 21	+ 2,186	+ 2,644
V.	0,9740	44,908	47,147	— 0,000 202	+ 2,239	+ 2,54
VI.	0,84095	38,772	39,936	— 0,000 106	+ 1,164	+ 1,334

Derselbe<sup>1)</sup> theilte in einer zweiten Abhandlung Versuche über die *Elemente* Silber in Silbernitrat gegenüber Blei in Bleinitrat respective gegenüber Kupfer in Kupfernitrat mit, welche ebenso wie die vorhin besprochenen die theoretischen Voraussetzungen über die Beziehung zwischen dem Temperaturcoefficienten und der secundären Wärme eines Elementes sowohl quantitativ als qualitativ bestätigen.

Zwischen W. E. Ayrton und J. Perry<sup>2)</sup> einerseits und O. Lodge<sup>3)</sup> andererseits wurde eine die Ansichten beider Parteien über den *Sitz der elektromotorischen Kraft* zu prägnantem Ausdruck bringende Discussion geführt, welche an eine Abhandlung des Letzteren vom vorigen Jahre<sup>4)</sup> anknüpft. Gegen die Contacttheorie von Lodge wird folgendes Experiment geltend

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 491. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 51. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 263. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 237.

gemacht: die Contactdifferenz von Kupfer bei der Temperatur  $16^{\circ}$  mit reinem Quecksilber bei  $16^{\circ}$  wurde gemessen zu 0,308 Volt; Quecksilber bei  $16^{\circ}$  gab mit Quecksilber bei  $26^{\circ}$  0,75 Volt, Quecksilber bei  $26^{\circ}$  mit Kupfer bei  $16^{\circ}$  — 1,5 Volt. Wären diese Zahlen die Maße wirklicher Contact-Potential-Differenzen, so müßte ein Thermoelement, bestehend aus zwei Kupferstäben von  $16^{\circ}$ , in zwei durch einen mit Quecksilber gefüllten Heber verbundenen Quecksilbergefäßen, von denen das eine auf  $26^{\circ}$  erwärmt wird, eine elektromotorische Kraft gleich der Summe der erwähnten Contactkräfte haben, nämlich etwa 0,5 Volt, während in Wirklichkeit eine solche elektromotorische Kraft nicht auftritt. — Beide Parteien nehmen die Resultate der Untersuchung von J. Hopkinson<sup>1)</sup> für sich in Anspruch.

W. Ostwald<sup>2)</sup> drückt O. Lodge (oben) Seine Beistimmung zu dessen Ansicht über den *Ursprung der elektromotorischen Kraft* in Volta'schen Zellen aus und giebt eine Methode an, die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit sowie zwischen zwei Flüssigkeiten elektromotorisch zu bestimmen.

J. Brown's<sup>3)</sup> Abhandlung „*Theorie der Volta'schen Wirkung*“, in welcher neue Beiträge zur Lösung der Frage nach dem Ursprung der sogenannten *Contactelektricität* gegeben werden, läßt nicht wohl einen kurzen Auszug zu. Brown wird durch Seine Versuchsergebnisse zu dem Schlusse geführt, daß die Potentialdifferenz bei zwei sich berührenden Metallen durch die chemische Wirkung einer dünnen Schicht von Gas oder condensirtem Dampf veranlaßt wird, und daß die beiden Platten und die Flüssigkeitsschicht zwischen denselben als ein galvanisches Element aufzufassen sind.

E. van der Ven<sup>4)</sup> stellte Beobachtungen an über die Art, wie die *elektromotorische Kraft der Kette mit Kupferoxyd* (von de Lalande<sup>5)</sup>) sich mit der Behandlung ändert.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 237. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 70. — <sup>3)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 41, 294. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 116. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 201.

C. Toscani<sup>1)</sup> folgert aus Versuchen an Zink-Kohlen- resp. Zink-Platinelementen, daß die für die Strombildung nützliche *chemische Wirkung* einer Oberfläche der chemisch activen *Elektrode* dem Quadrate ihres Abstandes von der Mitte der chemisch inactiven Elektrode umgekehrt proportional sei. Auch bei Anwendung mehrerer Zinkplatten soll der Antheil einer jeden Oberfläche an der gemeinsamen Wirkung umgekehrt proportional dem Quadrat ihres Abstandes von der Mitte der Kohlen- oder Platinelektrode sein.

E. Corminas<sup>2)</sup> untersuchte die *elektromotorischen Kräfte* der Combination *Natrium-Kohle* mit verschiedenen Flüssigkeiten. Die Kohlenelektrode befand sich in einer Thonzelle, gegen welche ein um einen Kupferdraht gepresstes Natriumstück drückte. Die untersuchten Flüssigkeiten waren: NaOH, HCl (rauchend), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 Vol. mit H<sub>2</sub>O 100 Vol., NaNO<sub>3</sub> 30 Vol. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Vol., KClO<sub>3</sub> gesättigt, KClO<sub>3</sub> 13 Vol. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 Vol., KClO<sub>3</sub> 50 Vol. mit HCl 50 Vol., K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 100 Vol. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 Vol., HNO<sub>3</sub> rauchend, KMnO<sub>4</sub> gesättigt, KMnO<sub>4</sub> 100 Vol. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 Vol., KMnO<sub>4</sub> 55 Vol. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 Vol. Die elektromotorischen Kräfte ergaben sich gleich, respective 3,0, 3,2, 3,3, 3,3, 3,5, 3,6, 3,6, 3,8, 3,8, 4,0, 4,5, 4,5 Volts.

E. F. Herroun<sup>3)</sup> führte Messungen der *elektromotorischen Kraft verschiedener Zinnzellen* aus, bei welchen Zinnplatten in der Lösung eines Zinnsalzes einem Metall in der Lösung eines seiner Salze gegenübergestellt war. Es ergab sich für die Kette Zink-Zinksulfat-Zinn-Zinnsulfat 0,519 bis 0,535 Volt, je nach dem Gehalt der Zinnlösung an freier Schwefelsäure und der Oberflächenbeschaffenheit der Zinnplatte. Zinn und Kupfer in Lösungen ihrer Sulfate gaben 0,058 bis 0,062 Volt; Schwefelsäure statt des Zinnsulfats erhöhte die elektromotorische Kraft auf 0,59 Volt. Cadmium und Zinn in den Sulfaten gab 0,335 Volt, Zink und Zinn in den Chloriden 0,549 Volt, Cadmium und Zinn in den Chloriden 0,249 Volt, Zink und Zinn in den Jodiden 0,485 Volt im Mittel.

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 239. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 187. —

<sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 13.

A. P. Laurie<sup>1)</sup> unterzog die *elektromotorische Kraft* von Zellen, welche Zink in Jodlösung enthielten, einer eingehenden Untersuchung, um die *Verbindungswärme von Zink mit Jod* mit Hülfe derselben zu bestimmen. Die untersuchten Combinationen enthielten einen Zink- und einen Platinstab, resp. einen Zinkstab und einen mit Kupferjodür überzogenen Kupferdraht in wässriger Lösung von Jodzink, welche freies Jod enthielt. Die Untersuchung führte zu dem vorläufigen Ergebniss, daß die elektromotorische Kraft einer solchen Jodzelle mit einer nahezu gesättigten Zinklösung, in welcher der Einfluß der Lösungswärme von Zinkjodid nicht zu Tage tritt, nämlich 1,104 Volt, ziemlich gut übereinstimmt mit demjenigen Werth, welcher aus den calorimetrischen Bestimmungen der Verbindungswärme von Zink und Jod sich berechnet zu 1,085 Volt.

Derselbe<sup>2)</sup> bestimmte die *elektromotorische Kraft* einer Kette *Platin* und *Cadmium* in Jodcadmiumlösung mit einer kleinen Menge Jod, indem Er die Cadmiumplatte von 10,6 qcm Fläche in dem mit einer 90 qcm grossen Platinfolie belegten Glasgefäße durch ein Uhrwerk in Rotation versetzte (zwei- bis dreimal in der Secunde), um den Einfluß der Polarisirung zu beseitigen. Mit dem Galvanometer gemessen, ergab sich die elektromotorische Kraft gleich 1,076 Volt, während die elektrometrische Messung 1,074 Volt ergab.

In Fortsetzung dieser Untersuchung bestimmte Derselbe<sup>3)</sup> die Aenderungen der *elektromotorischen Kraft* bei wechselnden Mengen von freiem Jod, variablem Jodcadmiumgehalt u. s. w.

A. P. Laurie<sup>4)</sup> besprach ferner eine Untersuchung von A. Wright<sup>5)</sup> über die *elektromotorische Kraft von Zellen mit Aluminiumelektroden*. Wright hat gefunden, daß die elektromotorische Kraft dieser Zellen nicht allein von der aus thermochemischen Daten abgeleiteten abweicht, sondern sogar das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Zur Erklärung nimmt Derselbe die „thermovoltäische Constante“ zu Hülfe. Laurie bestätigt

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 289. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 409. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 49, 700. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 213. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 238 ff.

die Richtigkeit der Beobachtung, erklärt dieselbe aber durch die Bildung von Oxydschichten auf der Aluminiumplatte.

S. Pagliani<sup>1)</sup> leitete aus einer Reihe von Messungen der *elektromotorischen Kräfte beim Contact von Flüssigkeiten*, in welche gleiche, sorgfältig gereinigte Platindrähte tauchen, zunächst die Schlussfolgerung ab, daß zwischen den Elektroden und den Flüssigkeiten keine elektromotorische Kraft vorhanden sei, daß also nur der Contact der Flüssigkeiten die Quelle des Stromes bilde. — Aus den Resultaten der Untersuchung ist hervorzuheben, daß sich für die Richtung der Ströme keine allgemeine Regel geben läßt; zwischen den *Sulfaten* von K, Na, Li, Mg, Cd, Zn und Cu geht der Strom vom ersten zum letzten. Mit wachsender Concentrationsdifferenz nimmt die elektromotorische Kraft zu. Bei Combinationen von Sulfaten mit concentrirten Lösungen von *Schwefelsäure* wächst sie mit der Verdünnung der letzteren; bei verdünnten Lösungen der Säure nimmt sie mit Verdünnung der Salzlösung ab u. s. w. — Bei geeigneten Concentrationen würde zwischen den Lösungen der Sulfate von K, Na, Li, Mg, Ni, Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Al der Strom im Element von jedem Salz zum folgenden gehen.

W. E. Case<sup>2)</sup> giebt unter dem Titel: „ein neues Mittel, um *Wärme* in *elektrische Energie* zu verwandeln“ Nachricht von einem *Element*, welches bei gewöhnlicher Temperatur keine elektromotorische Kraft besitzt, aber bei der Erwärmung einen Strom von steigender Kraft liefert. Dasselbe gründet sich auf die chemische Thatsache, daß aus einem Gemisch der Lösungen von *Chromchlorid* und *Zinnchlorid* metallisches Zinn niederfällt, aber bei Erhitzung des Gemisches bis zum Siedepunkte wieder gelöst wird. Entsprechend diesem Vorgange fand Case, daß die Zelle Zinn, Chromchloridlösung, Platin oder Kohle elektromotorisch wirkt in um so höherem Grade, je stärker sie erwärmt wird. Die höchste beobachtete *elektromotorische Kraft*, bei einer dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur, war 0,2607 Volt.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 710. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 345.

Th. Grofs<sup>1)</sup> giebt eine ausführliche Darlegung Seiner Versuche, eine neue Entstehungsweise *galvanischer Ströme durch Magnetismus* betreffend, über welche bereits berichtet wurde<sup>2)</sup>.

In einer Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Untersuchungen über *Concentrationsströme* hat J. Moser<sup>4)</sup> sich über die *elektromotorische Verdünnungsconstante* von *Salzlösungen* verbreitet, ausgehend von der Aufgabe zu erforschen, ob, wie die Wanderung der *Jonen* selbst, nicht auch der Concentrationsstrom sich charakterisiren lasse: 1) Durch eine Constante für jedes Salz und 2) durch eine solche für jedes Jon. Der Theorie gemäß zeigte sich, daß die gleiche elektromotorische Kraft in den Lösungen entstand, wenn die Verdünnung einer Salzlösung an der Anode doppelt so stark wie an der Kathode genommen wurde, und nannte Er somit die derart sich ergebende Constante die *elektromotorische Verdünnungsconstante* eines *Salzes*. Zu ihrer Bestimmung bei einer Reihe von Salzen ergaben sich allerdings Schwierigkeiten, wesentlich darin bestehend, daß nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben müssen, sondern auch die Lösungen sich nicht zersetzen dürfen, noch auch keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden darf. Gute Resultate lieferten folgende Salze, für welche die Constanten in Millivolt beigefügt sind: *essigsaures Blei* (2,6), *salpetersaures Blei* (8,3); *essigsaures Zink* (5,9), *salpetersaures Zink* (11,6). Diese Zahlen zeigen aber unter sich, sofern man die Werthe für essigsaures resp. salpetersaures Salz des verschiedenen Metalls als auch für das gleiche Metall diejenigen des Essigsäure- resp. Salpetersäurerestes vergleicht, die resp. constanten Differenzen 3,3 (für Metall), 5,7 (für Säurerest) in Millivolt; wodurch es wahrscheinlich wird, daß nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem *Jon* eine elektromotorische Verdünnungsconstante zukommt. — Aus theoretischen Betrachtungen folgerte Er ferner, daß die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten* eines Salzes ohne und mit Ueberführungszahl sich zu einander verhalten, wie die

---

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1373. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 217. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 246. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 7, 273.



*molekulare Leitungsfähigkeit* des Anions zur Summe der molekularen Leitungsfähigkeiten beider *Jonen*.

Kalischer<sup>1)</sup> theilte gelegentlich eines Vortrages über die *Selenzellen* mit, daß das Selen in der für die elektromotorische Lichtwirkung erforderlichen Modification am besten erhalten wird, wenn man dasselbe kurze Zeit auf ca. 190° erwärmt und dann abkühlt, so dass der Proceß, durch welchen das Selen in die krystallinische Form übergeführt wird, ungefähr 1½, Stunden in Anspruch nimmt.

F. Streintz und E. Aulinger<sup>2)</sup> veröffentlichten in einer Abhandlung über die *galvanische Polarisation des Bleies* Experimentaluntersuchungen über die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt. Nach verschiedenen Methoden wurde jede Accumulatorplatte getrennt mit einer neutralen Platte verglichen, und so ergab sich zunächst, daß die Potentialdifferenz zwischen Zink und an der Luft oxydirtem Blei in concentrirter Zinkvitriollösung resp. in verdünnter Schwefelsäure 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, während blankes Blei nur 0,45 Volt giebt, woraus erhellt, daß durch Oxydation die Potentialdifferenz bedeutend erhöht wird. — Ferner wurde die Potentialdifferenz zwischen Zink und einer mit Wasserstoff beladenen Bleiplatte bei geschlossenem Strom zu — 0,29 Volt bestimmt, während beim Oeffnen der Kette das Elektrometer sogleich + 0,45 Volt zeigte. Hieraus ist zu schliessen, daß der durch Elektrolyse abgeschiedene *Wasserstoff* nur so lange elektromotorisch wirkt, als er erneuert wird. Bei Unterbrechung der Elektrolyse hört die Polarisation auf und die Bleiplatte verhält sich wie eine auf mechanischem Wege von Oxyd gereinigte; in den Accumulatoren besteht somit der Einfluss des Wasserstoffes einzig in der Desoxydation der *Bleiplatte*. — Während der Entladung eines Accumulators nach Planté, welcher 30 Minuten lang formirt wurde, war die Potentialdifferenz einer Zinkplatte in Zinkvitriollösung gegen die superoxydirte Bleiplatte 2,70 Volt und dieser Werth

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 850 (Ausz.). — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 178.

wurde nicht erheblich verringert, während die mit Wasserstoff bedeckte Elektrode nur wenige Minuten die Potentialdifferenz von 0,45 Volt zeigte und dann sprungweise einen sehr hohen Werth (von über 2 Volt) erreichte. Der schnelle Verfall des Accumulators von 2,25 Volt bis zu 0,55 Volt nach fünf Minuten rührt demnach nicht von einer Desoxydation der Superoxydplatte, sondern von der schnellen Oxydation der Wasserstoffplatte her.

L. Graetz <sup>1)</sup> wurde durch die Ueberlegung, daß starke Druckkräfte die Energie der Molekularbewegung in festen Körpern in derselben Weise erhöhen werden, wie starke Temperaturerhöhungen, zu einer Untersuchung der *Leitungsfähigkeit von festen Salzen unter hohem Druck* veranlaßt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einen Hohlcyylinder aus Gufsstahl gefüllt und durch einen Pressstempel unter Anwendung einer starken Schraubenpresse zusammengedrückt. Die Untersuchung, welche sich auf Jodsilber, Chlorsilber, Bromsilber, Chlorblei, Bromblei und Jodblei bezog und bis zu 4000 Atmosphären Druck ging, zeigte, daß die Vermuthung richtig war und daß beispielsweise *Jodsilber* durch den Maximaldruck dieselbe Leitungsfähigkeit erlangt, wie durch eine Temperaturerhöhung auf 134 bis 138°.

Th. Andrews <sup>2)</sup> hat im Anschluß an eine frühere Arbeit <sup>3)</sup> Versuche angestellt über den *Widerstand geschmolzener Haloide beim Erstarren*, verglichen mit dem einiger anderer Körper und von Glas. Aus denselben ergibt sich, daß die Haloidsalze unter ihren Schmelzpunkten den Strom nicht leiten, während einige andere untersuchte Salze, nämlich  $K_2CO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $KClO_3$  und  $KHSO_4$ , sowie bleifreies Glas noch bis zu verhältnißmäfsig niedrigen Temperaturen Leitungsvermögen zeigen. Doch nahm die Leitungsfähigkeit allmählich während der Abkühlung ab.

E. Bouty <sup>4)</sup> bestimmte die elektrische *Leitungsfähigkeit des Chlorkaliums* nach der elektrometrischen Methode, welche von ihm der Kohlrausch'schen und Paalzow'schen vorgezogen

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 314. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 503. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 246. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 1097.

wird <sup>1)</sup>. — Zwischen 0° und 30° läßt sich der Widerstand durch die Formel  $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$  ausdrücken. Die folgende Tabelle giebt die Coefficienten  $\alpha$  und den relativen Molekularwiderstand  $\rho_0$  im Verhältniss zu dem der Normallösung an bei verschiedenen Concentrationen;  $n$  bedeutet die Zahl der in 1 Liter gelösten äquivalenten Salzmengen:

$n = 3$	2	1	0,5	0,2	0,1	0,01	0,001
$r_0 = 5,172$	7,785	15,415	30,49	72,23	141,0	1325	12697
$\rho_0 = 1,007$	1,010	1,000	0,999	0,937	0,915	0,860	0,824
$10^4 \alpha = 230$	259	291	302	326	327	333	333

Es zeigt sich also, daß  $\rho_0$  bis zu  $n = 0,5$  abwärts nahezu constant bleibt, während  $\alpha$  bis zu einem constanten Werth mit zunehmender Verdünnung steigt.

E. Bouty <sup>2)</sup> gelangt bezüglich des *Gesetzes der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen mittlerer Concentration* zu denselben Anschauungen, welchen F. Kohlrausch <sup>3)</sup> im vorigen Jahre Ausdruck gegeben hat, hält aber Diesem gegenüber die Gültigkeit Seines „Aequivalent-Gesetzes“ <sup>4)</sup> für alle Concentrationsgrade aufrecht, die Nichtübereinstimmung der Beobachtungsergebnisse auf die geringere Zuverlässigkeit der Kohlrausch'schen Messungsmethode bei starken Verdünnungen zurückführend. — In der Formel für den Widerstand einer Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 6 und 20°  $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$  nähert sich der Coefficient  $\alpha$  für alle Salze mit wachsender Verdünnung dem Werthe 0,0333. — Das Verhältniß  $R_0$  des molekularen Widerstandes einer Salzlösung demjenigen einer Chlorkaliumlösung vom gleichen Gehalt  $m$  an Salz molekülen per Liter der Lösung nähert sich der Eins, wenn  $m$  bis zu Null abnimmt. —  $R_0$  läßt sich als Function der Molekülzahl darstellen durch die Formel  $R_0 = 1 + Am^{1/2}$ , in welcher  $A$  von der Natur des Salzes abhängt. — Für  $A$  ergab sich bei:

$ZnSO_4$	$Pb(NO_3)_2$	$K_2SO_4$	$KNO_3$
2,959	1,116	0,359	0,240.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 260. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1372. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 271 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 262.

Des Weiteren leitet Bouty mit Hülfe der von Kohlrausch aufgestellten Beziehung zwischen dem Molekülabstand und der Molekülzahl den Satz ab: Der Ueberschuß des specifischen Widerstandes eines *Salzes* über seinen Grenzwert ist nahezu dem mittleren *Molekülabstande* umgekehrt proportional.

W. Ostwald<sup>1)</sup> veröffentlichte unter dem Titel: *Elektrochemische Untersuchungen* einen Auszug aus einem größeren Werke, welches seine schon ausführlich besprochenen Untersuchungen<sup>2)</sup> über den Zusammenhang zwischen der Leitungsfähigkeit und der chemischen Constitution u. s. w. zusammenfaßt.

Derselbe<sup>3)</sup> faßt die Hauptergebnisse einer Untersuchung über die *elektrische Leitungsfähigkeit der Basen*, welche die Fortsetzung seiner Untersuchungen<sup>4)</sup> über den zunächst an den Säuren studirten Zusammenhang zwischen der chemischen Wirkungsfähigkeit und dem Leitungswiderstand bildet, in folgenden Worten zusammen: 1) Für die Basen gilt dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit derselben Constanten wie für die Säuren. 2) Die Basen üben ihre Wirkungen nach Maßgabe eines individuellen *Affinitätscoefficienten* aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahe proportional ist. 3) Der Grenzwert, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10 Proc. des Betrages aufweisen. — Bei *Kali-* und *Natron-*Lösungen zeigte sich, daß zwar mit zunehmender Verdünnung die molekulare Leitungsfähigkeit bis zu einem Maximum ansteigt, daß aber keineswegs, wie F. Kohlrausch<sup>5)</sup> behauptet hatte, die Grenzwerte gleich sind. Dasselbe zeigt sich bei *Lithion* und *Thalliumhydroxyd*, welches letztere sich dem Kali nähert. Der Grenzwert nimmt gleichzeitig mit dem Atomgewicht zu und ab. — Die Leitungsfähigkeit der Hydroxyde der zweiwerthigen Erdalkalimetalle (*Kalk*, *Strontian*, *Baryt*) kommt derjenigen der Alkalien sehr nahe, wenn man sie auf das Aequivalent bezieht. — Das Verdünnungsgesetz, nach welchem  $\tan g m = (v/v_0)^{0,4124}$

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 104. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269 ff. —

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 352. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269, 273 ff. —

<sup>5)</sup> JB. f. 1885, 271.

ist, worin  $m$  das auf das Maximum bezogene molekulare Leitungsvermögen,  $v$  die veränderliche Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel),  $v_0$  diejenige Verdünnung bedeutet, bei welcher das molekulare Leitungsvermögen die Hälfte des Maximalwerthes besitzt, wurde zunächst für *Ammoniak* geprüft und sowohl für dieses als auch für seine Substitutionsderivate und andere Basen gültig befunden. — Eine Mittheilung der Zahlenangaben wird überflüssig sein; aus den allgemeineren Resultaten werde hervorgehoben, daß die grössere *Leitungsfähigkeit* einer stärkeren *Basicität* entspricht. So steigen die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch den Eintritt des Methyls. *Aethylamin* ist noch etwas stärker basisch als *Methylamin*; *Propylamin* und *Amylamin* stimmen sehr nahe überein, während *Isobutylamin* etwas schwächer ist. Alle drei sind etwas schwächer als *Aethylamin*. *Allylamin* zeigt sich wenig stärker als Ammoniak. — Bezüglich der weiterhin untersuchten Substanzen: von zweifach substituirten Ammoniakderivaten *Dimethyl-* und *Diäthylamin*, dann *Trimethyl-* und *Triäthylamin*, *Tetraäthylammoniumhydroxyd* u. s. w. muß auf die Abhandlung verwiesen werden. — Die untersuchten Basen zerfallen in zwei Gruppen, einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andererseits die Hydroxyde. Uebergangsglieder haben sich nicht gezeigt. Das *Guanidin*, welches einigermaßen den Uebergang vermittelt, steht den Hydroxyden viel näher, als den substituirten Ammoniakern.

H. E. Armstrong <sup>1)</sup> discutirte in einer Abhandlung über die *elektrolytische Leitung im Zusammenhang mit der molekularen Zusammensetzung*, der Werthigkeit und der Natur der chemischen Veränderung lediglich die über diesen Gegenstand von Clausius, Hittorf, F. Kohlrausch u. A. aufgestellten Theorien und einige neuere elektrolytische Untersuchungen, um dieselben mit Seinen theoretisch-chemischen Vorstellungen <sup>2)</sup> in Einklang zu bringen. Mit Hittorf übereinstimmend werden alle Elektrolyte als Salze erklärt, indem in Bezug auf Elektrizitätsleitung vier Gruppen von

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 268; Chem. News 53, 229, 241, 253. —

<sup>2)</sup> Siehe die JB. f. 1885, 5 erwähnte Abhandlung.

Körpern unterschieden werden: a) Metalle, b) einfache Elektrolyte, wie Chlorsilber etc., c) Pseudo-Dielektrica, wie Wasser, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure u. s. w., deren Mischungen oft leiten, d) Dielektrica. Die Theorie von Clausius findet Armstrong im Widerspruch mit der Thatsache, daß *Kupfersulfür*, *Schwefelsilber* und *Jodsilber* im festen Zustande elektrolysiert werden. Kohlrausch's Erklärung<sup>1)</sup> der Leitungsfähigkeit von Mischungen, deren Componenten Nichtleiter sind, soll ebenfalls untriftig sein. Des Ferneren werden die Beiträge von Ostwald<sup>2)</sup>, Bouty<sup>3)</sup>, Arrhenius<sup>4)</sup>, W. Kohlrausch<sup>5)</sup> zu der im Titel der Abhandlung bezeichneten Frage der Besprechung unterzogen.

C. Heim<sup>6)</sup> studirte den Verlauf des *Leitungswiderstandes übersättigter Salzlösungen* (Zinksulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Calciumchlorid). Er fand, daß bei keiner der untersuchten Salzlösungen eine plötzliche Aenderung des specifischen Widerstandes eintritt, wenn sie in den übersättigten Zustand übergeht, und bringt diese Thatsache damit in Zusammenhang, daß die Constitution der in Lösung befindlichen Moleküle stets die gleiche bleibt, so lange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet.

E. Klein<sup>7)</sup> studirte das *elektrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen*, um die Frage zu entscheiden, ob die in älteren Untersuchungen vielfach constatirte Dissociation der Doppelsalze in Lösung eine partielle oder totale ist. Zur Untersuchung kamen die Salze  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  mit ihren Doppelsalzen und Gemischen; die angewandte Methode war die von Kohlrausch mit Wechselströmen. Aus den zahlreichen Tabellen, welche über die Resultate Rechenschaft ablegen, werden folgende Schlüsse gezogen: Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches in verdünnteren *Lösungen* nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze,

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 515 ff.; f. 1885, 271 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 284; f. 1885, 269 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 262 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 260. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 151 f. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 643. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 151.

deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist. Umgekehrt läßt sich aus der Leitungsfähigkeit des Gemisches auf die zwei Salze schließen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden. — Das Leitungsvermögen ist in verdünnten Lösungen immer noch etwas kleiner als das arithmetische Mittel, in concentrirteren merklich kleiner; die Depression ist ungefähr der *Molekülzahl* proportional. — Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung. — Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

E. Bouty<sup>1)</sup> hat Untersuchungen über die *Leitungsfähigkeit von Mischungen neutraler Salzlösungen* angestellt, namentlich mit Rücksicht auf die Frage, ob der spezifische Molekularwiderstand der Mischung sich aus dem der Componenten nach der Formel  $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \cdot \cdot \cdot$  bestimmen lasse. Für Mischungen von *Bleinitrat* und *Kaliumnitrat* fand sich diese Regel bestätigt, wobei der Widerstand einer Lösung mit  $m = 0,1$  Aeq. in 1 Liter für  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1,462, für  $\text{KNO}_3$  1,133 ist. Für Mischungen von *Kalium-* und *Zinksulfat* ergab sich der beobachtete Widerstand kleiner als der berechnete, wenn die Lösungen concentrirter waren ( $m = 1$  resp.  $m = 1$  für die eine,  $m = 2$  für die andere Lösung). Die Abweichung von der Berechnung wird kleiner bei verdünnteren Lösungen, bleibt aber merklich, so daß das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Doppelsalzes auch bei großen Verdünnungen vermuthet werden muß. — Mischt man Salze mit Säuren und Basen, so läßt sich aus den Widerstandsbeobachtungen die Umsetzung zwischen denselben ableiten.

G. Foussereau<sup>2)</sup> fand, daß eine langsame *Zersetzung von Chloriden durch das Wasser* in stark verdünnten Lösungen eingeleitet wird, wodurch sich das Leitungsvermögen der Lösungen verändert. Zunächst wurde *Eisenchlorid* untersucht, dessen Lösung sich bei 100° schnell zersetzt, während die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich geht und sich einer Grenze nähert.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 39. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 42, 248.



Infolge des Freiwerdens von Salzsäure vermindert sich dabei der Widerstand. Mit Salzsäure gemischte Lösungen erhalten dagegen allmählich größeren Widerstand, da das gebildete Oxyd sich mit derselben verbindet. — In derselben Weise wie beim Eisenchlorid lassen sich auch bei *Chloraluminium*, *Chlormagnesium*, *Chlorrhodium* und *Chlornatrium* langsame Zersetzungen durch die Aenderung des Widerstandes nachweisen. Bei *Platinchlorid* und *Goldchlorid*, welche durch das Licht zersetzt werden, nimmt ebenfalls der Widerstand ab.

A. Föppl <sup>1)</sup> erörterte ein Verfahren zur elektrometrischen Bestimmung des Maximums der *Polarisation*.

H. Jahn <sup>2)</sup> behandelte in einer Arbeit über die *galvanische Polarisation* in Elektrolyten die Frage, ob die elektromotorische Kraft der Polarisation der *Zersetzungswärme* des Elektrolyten proportional gehe oder ob sie nicht vielmehr, worauf die locale Wärmeerzeugung an den Elektroden hinweise, größer sei, als der Proportionalität entspricht. Dem entsprechend verglich Jahn die aus Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Polarisation abgeleiteten Wärmetönungen mit den Zersetzungswärmen der Elektrolyten nach Thomsen <sup>3)</sup>. In der nachfolgenden Tabelle I. ist die elektromotorische Kraft der Polarisation für verschiedene Elektrolyten zwischen Platinplatten angegeben auf Grund der angestellten Versuche.

## I.

Substanz	Polarisation Volt	Substanz	Polarisation Volt
Cu SO <sub>4</sub> . . . . .	1,660	Ag (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,220
Zn SO <sub>4</sub> . . . . .	2,715	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,143
Cd SO <sub>4</sub> . . . . .	2,364	Pb (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,043
Cu (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,511	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2,388
Zn (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,624	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	3,130
Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,686	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	3,118

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 187. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 498. — <sup>3)</sup> In dessen thermochemischen, JB. f. 1885, 181 erwähnten Untersuchungen.



272

Tabelle II enthält die Vergleichung der Wärmetönungen; in der zweiten Columne sind einige von Favre durch calorimetrische Versuche gefundene Werthe angegeben.

## II.

Substanz	Wärmetönung nach		Zer- setzungs- wärme nach Thomsen	Secundäre Wärme
	Jahn	Favre		
	cal.	cal.	cal.	cal.
$\text{CuSO}_4$ . . . . .	76,51	76,06	55,96	20,55
$\text{ZnSO}_4$ . . . . .	125,14	132,98	106,09	19,05
$\text{CdSO}_4$ . . . . .	108,96	108,94	89,88	19,08
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . . . . .	69,65	—	50,84	19,31
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . . . . .	120,95	—	100,71	20,24
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	75,41	75,54	52,41	23,00
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	56,23	—	16,78	39,45
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	98,78	—	68,07	30,71
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . . . . .	94,17	—	65,77	28,40
$\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	110,07	109,48	68,36	41,71
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	144,27	—	68,36	75,91
$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	143,72	—	68,36	74,36

Ferner werden eine Reihe von Bestimmungen der Aenderung der Polarisation mit der Temperatur mitgetheilt.

C. Fromme<sup>1)</sup> studirte die durch schwache elektromotorische Kräfte hervorgebrachten *Polarisationserscheinungen* an Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure. Zur Messung der Polarisation diente die Methode von Fuchs, bei welcher der polarisirende Strom nicht unterbrochen wird und eine mit dem einen Quadrantenpaare des Elektrometers verbundene Hülfelektrode hinter die zu untersuchende polarisirte Elektrode, welche mit dem anderen zur Erde abgeleiteten Quadrantenpaare verbunden ist, eingeschaltet wird. — Die vorliegenden Mittheilungen betreffen die Versuchsanordnung und das Entstehen der Polarisa-

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 497.

tionen, den Einfluß des Schließungswiderstandes auf die GröÙe der Polarisationen, den Einfluß einer vorhergegangenen Polarisierung, die Abhängigkeit von der verhältnißmäßigen GröÙe der Elektroden, das Verschwinden der Polarisationen und den Einfluß einer vorhergegangenen Sauerstoff-Polarisation u. s. w. Die Resultate sind durch zahlreiche Tabellen veranschaulicht; die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche sich aus ihnen ziehen lassen, sollen erst später mit Versuchen über die Polarisation von Gold- und Palladiumelektroden veröffentlicht werden.

G. Gore<sup>1)</sup> beschreibt in Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>2)</sup> einen Versuch, die Wirklichkeit des von Ihm behaupteten *Oberflächenwiderstandes in elektrolytischen Zellen* nachzuweisen. Er machte dabei von der Schlussfolgerung Gebrauch, daß mit einem Leitungswiderstande eine *Wärmeentwicklung* verbunden sei, und suchte deshalb eine an den Berührungsflächen zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit auftretende Wärme sinnfällig aufzuzeigen. Zu diesem Zwecke benutzte Er eine dünne Platinflasche als Anode, welche durch einen durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen wurde. In die Durchbohrung des Stopfens wurde eine enge, horizontal umgebogene Glasröhre eingeführt, in welcher sich ein Wassertropfen befand, um die Flasche abzuschließen und durch seine Verschiebung eine Wärmeänderung der in der Flasche befindlichen Luft anzuzeigen. Verschiedene Versuche ergaben eine solche Wärmeänderung, welche von der Natur der elektrolytischen Lösungen abhängig ist.

Derselbe<sup>3)</sup> stellte ferner eine Reihe von Experimenten an, um die Beziehungen des *Oberflächenwiderstandes* zu anderen elektrischen Phänomenen, insbesondere zu *thermoelektrischen* Strömen, aufzuklären. Bekanntlich erhält man einen Thermo-*strom*, wenn die Berührungsfläche einer Elektrode mit einer zersetzbaren Flüssigkeit erwärmt wird. Gore fand, daß der Oberflächenwiderstand solcher thermoelektrischen *Elemente* sehr stark

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 130. — <sup>2)</sup> JB. f. 1835, 281. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 145.

abnimmt, wenn die Temperatur einer Elektrode steigt. Der Versuch wurde mit verdünnter Salpetersäure und mit Schwefelsäure angestellt; bei ersterem Elektrolyten war die Abnahme viel grösser als bei letzterem. In galvanischen Elementen zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Aus Versuchen mit metallischen Thermoelementen folgerte Gore, daß an den Löthstellen der Oberflächenwiderstand verschwindend klein sei.

Derselbe<sup>1)</sup> stellte bei weiteren Versuchen über den *Oberflächenwiderstand* eine Goldplatte und eine Nickelplatte in einer Cyankaliumlösung einander gegenüber, und führte in derselben Weise wie bei der Wheatstone'schen Brücke einen Strom von einer Verzweigungsstelle in entgegengesetzter Richtung durch dieselben, wobei die Verzweigung von einer in der Mitte zwischen den beiden Elektroden befindlichen Nickelplatte ausging. Es fand keine Potentialdifferenz in der elektrolytischen Zelle statt, gleichwohl waren die Widerstände in beiden Zweigen ungleich. Um sie gleich zu machen, mußten 43 Ohm bei der Goldplatte eingeschaltet werden, wenn die Endplatten als Anoden dienten, dagegen 280 Ohm bei der Nickelplatte, wenn sie als Kathoden dienten. Versuche mit anderen Metallen und Lösungen gaben analoge Resultate.

Derselbe<sup>2)</sup> macht ferner eine vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung, betreffend die Abhängigkeit des *Uebergangswiderstandes* von der chemischen Natur der *Elektrolyte*. Ungefähr 70 Lösungen von Säuren und Salzen wurden zwischen den verschiedensten Elektroden zersetzt und die Grösse sowohl des totalen Uebergangswiderstandes, als auch die von der Kathode und der Anode herrührenden Beiträge zu demselben wurden gemessen. Aus den erhaltenen Resultaten leitet Gore ein Gesetz ab, nach welchem für die untersuchten Substanzen der Uebergangswiderstand dem *Atomgewicht* des elektropositiven sowohl als des elektronegativen Bestandtheils des Elektrolyten umgekehrt proportional ist. Da er sehr stark mit der Corrosion der

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 249. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 880; Chem. News 53, 266.

Elektroden abnimmt, wird vermuthet, daß er in engerem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung stehe, und daß die Corrosion Folge, nicht Ursache desselben<sup>1)</sup> sei.

G. Chicandard<sup>1)</sup> theilt einen Auszug aus einer Abhandlung von G. Guimaraes in Coimbra über die *Theorie der Elektrolyse* mit. Letzterer betrachtet die chemischen *Atome* als Aggregate von Elementaratomen, welche unter einander gleich sind und dieselbe lebendige Kraft besitzen. Von diesen Anschauungen ausgehend, werden a priori einige Schlussfolgerungen über die Elektrolyse gezogen.

Der Bericht von O. Lodge<sup>2)</sup>, die von der British Association angeregte Discussion über *Elektrolyse* betreffend, enthält Versuchsreihen von S. Bidwell, aus welchen hervorgeht, daß zwischen der Diathermansie und Leitungsfähigkeit von *Salzlösungen* keine Beziehung besteht. Ferner wird über Versuche von S. Arrhenius berichtet, nach denen ein Zusatz von Gelatine zu *Salzlösungen* keinen Einfluss auf die Elektrolyse und die Leitungsfähigkeit hat. Die ebenfalls zur Discussion gestellte Theorie der Elektrolyse von S. Arrhenius haben wir bereits besprochen<sup>3)</sup>.

J. W. Giltay<sup>4)</sup> theilte Versuche über *Wasserzersetzung mit einer dynamoelektrischen Maschine* für Handbetrieb mit. Wurde das Voltameter mit der kleinen dickdrähtigen Gramme-Maschine verbunden, so konnte die Klemmenspannung nicht auf die zur Wasserzersetzung erforderliche Höhe gebracht werden; die Zersetzung wurde aber bald eingeleitet, wenn die Klemmen noch durch eine Nebenschließung von einigen Ohm verbunden wurden. Die Erklärung dieser Erscheinung überschreitet die unserer Berichterstattung gezogenen Grenzen.

H. McLeod<sup>5)</sup> theilte Studien über die *Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure* mit, eine Menge Details, besonders die Bildung von Sauerstoff und Ozon betreffend, in umfangreichen Tabellen niederlegend. Es ist nicht möglich, denselben allgemeinere Resultate zu entnehmen.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [3] 16, 552. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 633. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 260 ff. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 435. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 49, 591.

E. Semmola<sup>1)</sup> beobachtete an einer Zwischenelektrode von Platin, deren Enden den Elektroden eines Voltameters mit angesäuertem Wasser gegenüberstanden, Gasentwickelungen bei genügender Stärke eines durch das Voltameter gesandten Stromes. Wenn man statt Platin leicht oxydirbare Metalle anwendet, tritt die Erscheinung noch lebhafter auf. Semmola bezeichnet dieselbe als *secundäre Elektrolyse*.

A. Irving<sup>2)</sup> erhielt bei der Zersetzung eines Gemisches von *Kochsalzlösung* und sehr starker *Ammoniaklösung* zwischen Kohlenelektroden im Hofmann'schen Voltameter lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff an den Elektroden, wobei das Volumen des letzteren dreimal so groß ist als das des Stickstoffs. Der *secundäre elektrolytische Process* soll nach folgenden Gleichungen geschehen: am negativen Pole  $6\text{Na} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaOH} + 3\text{H}_2$ ; am positiven  $6\text{Cl} + 2\text{H}_3\text{N} = 6\text{HCl} + \text{N}_2$ . Der eigentliche Elektrolyt wäre also die Kochsalzlösung.

D. Tommasi<sup>3)</sup> fand bei der *Elektrolyse von Kaliumchlorat* zwischen einer Kathode von Platin und einer Anode von Zink eine Reduction des Chlorates durch secundäre Einwirkung des Zinks nach den Formeln  $\text{KClO}_3 + 3\text{Zn} = \text{KCl} + 3\text{ZnO}$ ;  $3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{ZnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die sehr verdünnte Lösung war durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert. — *Kaliumperchlorat*, in angesäuertem Wasser gelöst, wird nicht reducirt, während es ohne Anwesenheit freier Säure in Ueberchlorsäure und Kalium gespalten wird. — Ein weiterer Versuch betrifft die Elektrolyse von *Chloralhydrat*.

Die Untersuchung von F. Smyth und W. S. Hoskinson<sup>4)</sup> über die *Elektrolyse von Molybdänlösungen* ist auch in den Chem. News abgedruckt worden<sup>5)</sup>.

H. Moissan<sup>6)</sup> zersetzte in einer U-förmigen Platinröhre zwischen einem Platinstab als negativem Pol und einem positiven Pol aus einer 10 Proc. Iridium enthaltenden Legirung *wasserfreie Flusssäure* und *Fluorwasserstoff-Fluorkalium*. Dabei erhielt

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1059. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 16. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 145. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 286. — <sup>5)</sup> Chem. News 53, 278. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 102, 1543; 103, 202, 256, 850; Chem. News 54, 36, 51, 80.

Er an der positiven Elektrode ein farbloses Gas, das als Fluor erwiesen wurde. Es ist sehr activ, verbindet sich mit Quecksilber zu gelbem Quecksilberfluorür, entwickelt Ozon aus Wasser, bildet mit Phosphor unter Entzündung desselben Fluorüre; es verbrennt krystallisirtes Silicium schon in der Kälte; auch Bor, Arsen, Antimon, Schwefel, Jod verbrennen darin, während die Metalle weniger stark angegriffen werden. Leitet man das Gas, nachdem man es zur Befreiung von mitgerissener Flusssäure über trockenes Fluorkalium hat gehen lassen, in eine Platinröhre mit rothglühendem Eisen, so wird es ganz absorbirt und bildet Eisenfluorid, dessen Menge dem am negativen Pole frei gewordenen Wasserstoff äquivalent ist.

P. Grützner<sup>1)</sup> theilte einige Beobachtungen über *elektrolytische Wirkungen von Inductionsströmen* mit. Zur Untersuchung verwandte Derselbe feuchtes *Jodkaliumstärkepapier*, das auf einer langsam rotirenden Trommel aufgespannt war und auf welchem die Enden der secundären Spirale eines du Bois'schen Schlittenapparates ruhten. Dabei erhielt Er zwei Reihen von punktförmigen Jodflecken, welche alterniren und den Anoden des Oeffnungs- respective des Schließungsstromes entsprechen. Aus deren Stärke konnte auf die relative Stärke der Wechselströme geschlossen werden.

A. Renard<sup>2)</sup> studirte im Anschluß an eine frühere Untersuchung<sup>3)</sup> die *Elektrolyse verschiedener Salze* bei verschiedenen Temperaturen, Concentrationen und Abständen der Elektroden. Bezüglich der Menge des niedergeschlagenen Metalles wurde gefunden, daß dieselbe proportional der Temperatur der Lösung nach der Formel  $P_t = P_0 (1 + Kt)$  wächst, wobei  $K$  mit der Verdünnung wächst bis zu einem Maximalwerth, der ungefähr 0,052 beträgt. — Wenn der Abstand der Elektroden jedesmal verdoppelt wird, nimmt die niedergeschlagene Menge in geometrischer Progression ab, bis die Distanz der Elektroden 0,32 m beträgt; von da ab schneller. — Bei identischen Elektroden verschiedener

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 249. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 361. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 282.

Größe ist die niedergeschlagene Menge der Quadratwurzel aus dem Flächeninhalt derselben proportional.

J. Habermann<sup>1)</sup> hat früher<sup>2)</sup> organische Substanzen in wässriger Lösung elektrolysiert und schließt jetzt daran weitere Untersuchungen über die *Elektrolyse organischer Substanzen*. Aus einem Gemisch von wasserfreiem *Aethylalkohol* mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure schied sich an der negativen Platinelektrode Wasserstoff aus, während an der positiven Elektrode kein Gas auftrat und in der elektrolysierten Flüssigkeit neben unverändertem Alkohol hauptsächlich *Acetaldehyd* und bei lange fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Substanz neben *Aethylschwefelsäure* sich vorfand. Wurde ein Gemisch von Aethylalkohol mit Natriumäthylat (erhalten durch Auflösen von Natriumstückchen in Alkohol) elektrolysiert, so enthielt der Rückstand Aldehydharz, sowohl in Aether und Alkohol lösliches als unlösliches, neben *Zimmtaldehyd*. — Ferner wurde Alkohol mit *Kaliumacetat* untersucht. An beiden Elektroden fanden sich Krystalle, die sich als *äthylkohlensaures Kali* charakterisierten. Daneben wurde Aethan gebildet. — *Methylalkohol*, sowie *Propyl-* und *Butylalkohol* wurden ebenfalls als Lösungsmittel für Kaliumacetat benutzt; der Verlauf der Elektrolyse ist in allen Fällen ähnlich.

A. Bartoli und G. Papasogli<sup>3)</sup> bemerkten gegenüber MilLOT<sup>4)</sup>, welcher bei der *Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung* keine Mellithsäure oder deren Derivate erhalten hatte, daß Er unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben müsse als Sie<sup>4)</sup>. Wird die Ammoniaklösung, um sie besser leitend zu machen, mit Kochsalz versetzt, so bildet sich immer *Mellogen* und Mellithsäure.

Die Mittheilungen Derselben<sup>5)</sup> über die *Bildung von Mellogen durch Elektrosynthese* sind früher besprochen worden<sup>6)</sup>.

A. MilLOT<sup>7)</sup> hat indessen Seine<sup>4)</sup> frühere Untersuchung vervollständigt und gefunden, daß sich in der elektrolysierten

1) Monatsh. Chem. 7, 529. — 2) JB. f. 1880, 175. — 3) Compt. rend. 102, 363. — 4) JB. f. 1885, 287. — 5) Ann. chim. phys. [6] 7, 349, 364. — 6) JB. f. 1885, 287. — 7) Compt. rend. 103, 153; Bull. soc. chim. [2] 46, 242.



Ammoniaklösung ausser *Harnstoff* auch *Ammelid*, *Biuret* und *Guanidin* vorhanden. Die Bildung von Harnstoff und Guanidin wird der Einwirkung der Kohlensäure in statu nascendi auf das Ammoniak erklärt, bei welchem Process Wasser ausscheidet. Aus dem Guanidin soll sich durch weitere Einwirkung der Kohlensäure Biuret und aus diesem und Ammoniak das Ammelid bilden. — Cyanursäure konnte nicht nachgewiesen werden.

E. Drechsel<sup>1)</sup> elektrolysierte im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> (normale) Gährungs-*Capronsäure* als Magnesiasalz zwischen Platinelektroden mit Wechselströmen und untersuchte die Producte der *Elektrolyse*. Er fand, wie bei früheren Versuchen, daß diese Producte nicht dieselben sind, wie bei gleichgerichteten Strömen, sondern 1) niedere Fettsäuren (Valeriansäure, Buttersäure); 2) Oxyfettsäuren (Oxycapronsäure); 3) zweibasische Säuren (Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure). Die Bildung der genannten Säuren aus Capronsäure soll auf dem Wege der fortschreitenden Oxydation erfolgen, so daß aus der einbasischen Fettsäure zunächst die entsprechende Oxy-säure, aus dieser die zweibasische Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht; letztere zerfällt in eine Oxysäure, welche ein C-Atom weniger enthält, und Kohlensäure u. s. f. Um die Thatsache zu erklären, daß die Elektrolyse bei Anwendung von Wechselströmen andere Resultate liefert, als bei gleichgerichteten Strömen, werden Hypothesen über das Verhalten der *Ionen* aufgestellt, die eine kurze Erläuterung nicht zulassen. — Schliesslich weist Drechsel darauf hin, daß ähnliche Vorgänge die Bildung chemischer Producte im *Thierkörper* bewirken könnten.

Derselbe zeigte in einer weiteren Arbeit unter dem Titel „*Elektrosynthetische Versuche*“<sup>3)</sup>, daß bei der Einschaltung einer Schicht von *Platinmohr* zwischen die Elektroden aus *kohlensaurem* und *carbaminsaurem Ammon* dieselben Producte bei der *Elektrolyse* mit gleichgerichteten Strömen entstehen, wie bei Anwendung von Wechselströmen. Der Versuch wurde mit einer U-Röhre

---

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 135. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 270. — <sup>3)</sup> Sep.-Abdr. aus „Beiträge zur Physiologie“. Ludwig-Festschrift; Leipzig.



angestellt, in deren Biegung sich das Platin befand; als Elektroden dienten starke Platinbleche, welche mit dem Schwarz nicht in Berührung kamen. Aus den Producten der Elektrolyse wurden *Harnstoff*-Krystalle gewonnen, während ohne das Schwarz kein Harnstoff gebildet wurde. Ebenso waren Platinbasen nachweisbar, die sich aus dem Schwarz gebildet hatten. — Aus einer mit *Phenol* gesättigten zehnprocentigen Lösung von Natriumsulfat bildete sich *Phenolsulfosäure*. — Die Erscheinung, daß der constante Strom dieselben Producte liefert, wie die Wechselströme, ist darauf zurückzuführen, daß die Theilchen des Platinmohrs jedes wie eine selbständige Elektrode fungiren. — Drechsel ist der Ansicht, daß die chemischen Producte des *Organismus*, wie der Harnstoff z. B., aus Elektrosynthesen erklärt werden können.

A. Pizzarello<sup>1)</sup> fand, daß in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß von  $2\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  mit *organischer gasförmiger Substanz* diese eine *Zersetzung durch den elektrischen Funken* erfährt, während sich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nur dann in kleinerer oder größerer Menge vollzieht, wenn die Quantität des beigemischten Dampfes sehr klein ist.

N. von Klobukow<sup>2)</sup> stellte Versuche über die *Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunken* an. Die „Funkenröhre“ war zwischen dem Entwicklungskolben und einer Vorlage, wo die nicht zersetzten Dämpfe sich condensiren konnten, verbunden; sie war durch Holzkorke verschlossen, durch welche die Elektroden (stark vergoldete Kupferdrähte) sowie die Zu- und Ableitungsröhren hindurch gingen. Zur Erzeugung der Funken diente ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat. — Bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein Kohlenstoff ausgeschieden; dagegen bei Erhitzung der Röhre auf 250 bis 300° schieden sich neben Kohlenstoff auch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan, respective die Homologen der drei letztgenannten Verbindungen in wechselnden Mengenverhältnissen aus. — Der Vorgang dieser Zersetzung wird nicht nur der Erwärmung zu-

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 161. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 124.

geschrieben, sondern auf elektrische Energie zurückgeführt. — *Schwefelkohlenstoff* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zer-  
setzt; der Kohlenstoff scheidet sich an den Elektroden als  
glänzender Spiegel ab, während der Schwefel sich theils als feste  
Masse, theils als weißer Staub in der in Schwefelkohlenstoff  
unlöslichen Modification in den weiteren Theilen der Röhre  
niederschlägt.

A. Fignier<sup>1)</sup> beobachtete die *Bildung von Cyanammonium*  
durch das Effluvium<sup>2)</sup>. Aus einem Gemisch von *Methan* und  
Stickstoff bildete sich neben  $\text{NH}_4\text{CN}$  ( $= \text{CH}_4 + 2\text{N}$ ) ein stark  
riechendes Gemenge verschiedener zum Theil condensirter Kohlen-  
wasserstoffe, besonders wenn zuweilen Funken übersprangen.

A. Cornu<sup>3)</sup> bespricht die zweckmäßigste *Construction*  
von *Wasserstoffröhren* zu Untersuchungen über *elektrische Ent-*  
*ladungen*.

J. J. Thomson und R. Threlfall<sup>4)</sup> beobachteten beim  
Durchgange der Elektrizität durch eine auf weniger als 20 mm.  
Quecksilberdruck evacuirte *Stickstoff* enthaltende Röhre eine  
Volumverminderung des Stickstoffs bis zu einem nicht mehr ab-  
nehmenden Minimum. Die Verminderung betrug bei 8 mm Druck  
8 bis 12 Proc., bei 16 mm Druck 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen  
Volumens. Die Bildung einer Stickstoffverbindung an den Elek-  
troden soll ausgeschlossen sein; dagegen wird die Erscheinung  
durch die Annahme einer *allotropen* Modification des Stickstoffs,  
deren Vorhandensein von St. Johnson behauptet, aber von  
Miss Williams und Ramsay<sup>5)</sup> nicht bestätigt wurde, erklärbar  
gefunden.

B. Dessau<sup>6)</sup> hat eine Reihe von Beobachtungen über die  
*Metallniederschläge*, welche durch Zerstäuben der Kathode bei  
*elektrischen Entladungen in Vacuumröhren* entstehen, angestellt,  
namentlich mit Rücksicht auf die optischen Eigenschaften dieser  
Metallspiegel.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 694. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 273. — <sup>3)</sup> Ann. Phys.  
Beibl. 10, 498. — <sup>4)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 329. — <sup>5)</sup> Dieser JB.: anorga-  
nische Chemie. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 353.

E. Edlund<sup>1)</sup> giebt neue Versuche über die *elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens* an, die sich an frühere Arbeiten<sup>2)</sup> anschließen. Ein Referat über die Versuchsanordnungen ist unmöglich.

### Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. von Waltenhofen<sup>3)</sup> erörterte die empirischen *Magnetisirungsformeln* von Müller und Dub, welche die Beziehungen zwischen der magnetisirenden Kraft und dem durch dieselbe hervorgebrachten magnetischen Momente ausdrücken; insbesondere wird die Bedeutung der Constanten dieser Gleichungen besprochen und einige neue Bestimmungen derselben werden mitgeteilt.

S. P. Thompson<sup>4)</sup> bespricht in zwei Abhandlungen über das *Gesetz des Elektromagneten* und der Dynamomaschine ebenfalls die verschiedenen empirischen *Magnetisirungsformeln* und zieht aus dem Vergleiche den Schluss, daß eine neue Formel, welche Er ableitet, nämlich  $m = a Mx / (M + ax)$ , worin  $m$  das temporäre Moment,  $M$  das Maximalmoment des Elektromagneten,  $a$  eine Constante ist, das physikalische Gesetz exact darstellt und besonders in ihrer Anwendung auf die Dynamomaschine den älteren Formeln vorzuziehen ist. Die neue Formel soll identisch werden mit einer von Lamont entwickelten, wenn man  $a$  durch  $k M$  ersetzt.

O. Frölich<sup>5)</sup> widerspricht der von S. P. Thompson aufgestellten Behauptung, daß auch Seine Magnetisirungsformel wie diejenige Lamont's durch die oben angegebene Substitution sich als identisch mit der Thompson'schen ergebe.

Die von R. Krüger<sup>6)</sup> empfohlene neue Methode zur *Bestimmung der verticalen Intensität eines magnetischen Feldes* knüpft an die von E. Riecke untersuchte Ablenkung an, welche eine an

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28. 560; Arch. ph. nat. [3] 16, 132. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884. 254; f. 1885, 293, 295. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27. 630. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 1; 22, 288. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10. 434. — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 28. 613.

einem verticalen Drahte in horizontaler Stellung in einem mit Kupfervitriollösung gefüllten Gefäße schwebende Scheibe erleidet, sobald sie in radialer Richtung von einem Strome durchflossen wird. Um die Leistungsfähigkeit der auf diese Erscheinung sich gründenden Methode einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, wurde sie zur Bestimmung der magnetischen Inclination angewandt; sie führte zu einem mit anderen Bestimmungen gut übereinstimmenden Resultat.

C. Barus und V. Strouhal haben seit einigen Jahren <sup>1)</sup> eingehende Studien über *die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Kohleisens* angestellt, namentlich um eine Classification der Kohleneisensorten auf Grund dieser Eigenschaften zu ermöglichen. Die verschiedenen Untersuchungen sind neuerdings von Ihnen nach einheitlichen Gesichtspunkten geordnet und im Zusammenhange dargestellt worden <sup>2)</sup>. Dieselben betreffen: 1) die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeiten für die verschiedenen Sorten; 2) und 3) die Methoden der Härtung und die Messung der Härte mit Hülfe der thermoelektromotorischen Kraft und des specifischen Widerstandes; 4) die thermoelektrische Wirkung der Magnetisirung; 5) und 6) den Einfluß der Härte auf das Maximum der Magnetisirung, respective auf den permanenten Magnetismus; 7) die physikalische Definition des *Stahls* in Beziehung auf das elektrische Verhalten der verschiedenen Kohleneisensorten.

G. Wiedemann <sup>3)</sup> hat im Anschluß an Seine älteren, in der „Lehre vom Galvanismus“ zusammengestellten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem mechanischen und magnetischen Verhalten der Körper eine neue Experimentaluntersuchung über den *Magnetismus tordirter Eisen- und Nickeldrähte* angestellt. Als wichtigste Resultate ergaben sich die folgenden Sätze: Die Wechselbeziehungen zwischen der Torsion und dem Magnetismus lassen sich, entsprechend der Wiedemann'schen Theorie des Magnetismus, auf eine Drehung der magnetischen

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 213, 229; f. 1884, 255. — <sup>2)</sup> U. St. geologic. Surv. Bull. 1885, Nr. 14. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 376; Phil. Mag. [5] 22, 50.

Moleküle zurückführen, nicht aber allein durch eine Dehnung der tordierten Drähte erklären. — Im Nickel sind die Drehungen der Moleküle bei der Torsion gerade entgegengesetzt den Drehungen derselben im Eisen. — Die Moleküle folgen der Wirkung der jeweiligen Kräfte nicht sogleich vollständig; vielmehr sind wiederholte Drehungen und Verschiebungen innerhalb gewisser Grenzen erforderlich, um die Moleküle in ihre schließliche Gleichgewichtslage zu bringen. Die Körper verhalten sich demnach bei den Magnetisierungen, wie bei Gestaltsänderungen. — Diese Resultate stimmen überein mit den Beobachtungen von Barret<sup>1)</sup>, Knott<sup>2)</sup>, Ewing<sup>3)</sup>, Fromme<sup>4)</sup>, Warburg u. s. w. — Die Tendenz der Wiedemann'schen Untersuchung richtet sich gegen die von Hughes<sup>5)</sup> als neu aufgestellte Theorie des Magnetismus, von welcher gezeigt wird, daß sie, soweit sie richtig ist, nur die allgemein angenommenen Vorstellungen Wiedemann's über die Structur der Magnete ausspricht (worüber Referent sich schon früher genügend deutlich geäußert hat; A. E.).

S. Bidwell's<sup>6)</sup> Versuche über die *Tragkraft von Elektromagneten* sind von vorwiegend physikalischer Bedeutung.

Aus den weiteren Untersuchungen Desselben<sup>7)</sup> über die *Längenänderungen an Stäben von Eisen, Stahl und Nickel bei der Magnetisirung* und über die *magnetische Torsion von Eisen- und Nickeldrähten* können nur die allgemeinen Resultate mitgetheilt werden. Eisenstäbe dehnen sich durch schwächere magnetisirende und ziehen sich durch stärkere zusammen; der Wendepunkt tritt bei belasteten Drähten früher ein als bei unbelasteten. Stahlstäbe verhalten sich analog; indessen ist die Maximalverlängerung kleiner als beim Eisen, und ebenso sind die Verkürzungen bei stärkeren Magnetisierungen geringer als bei Eisenstäben. Der Wendepunkt ist von der Härte des Stahls nicht in einfacher Weise abhängig. Die Beobachtung von Barret<sup>8)</sup>, daß Nickeldrähte sich bei allen magnetisirenden Kräften zusammenziehen,

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 145; f. 1883, 230. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 298. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 279. — <sup>4)</sup> JB. f. 1879, 247; f. 1883, 228. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 225; f. 1884, 276. — <sup>6)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 486. — <sup>7)</sup> Dasselbst 109, 257; Phil. Mag. [5] 22, 251. — <sup>8)</sup> JB. f. 1883, 230.

wird bestätigt. — Bei den Mittheilungen über die Torsion der Drähte durch die Magnetisirung bespricht Bidwell einige Punkte der oben citirten Abhandlung G. Wiedemann's, vielfach auf Seine früheren Untersuchungen <sup>1)</sup> verweisend.

Die Abhandlung von G. Adler <sup>2)</sup> über die *Energie magnetisch polarisirter Körper*, nebst Anwendungen der bezüglichen Formeln auf Quincke's Methode zur Bestimmung der *Diamagnetisirungszahl* <sup>3)</sup> ist wegen ihres vorwiegend theoretischen Inhaltes zur Besprechung ungeeignet.

Dasselbe gilt von Lord Rayleigh's <sup>4)</sup> Abhandlungen über die *Energie des magnetisirten Eisens*.

A. von Obermayer <sup>5)</sup> theilt in Bezug auf das *magnetische Verhalten des schmiedbaren Gufseisens* einige Beobachtungen an Weichgußringen mit.

Die Mittheilung von J. W. Gemmell <sup>6)</sup> über die *Magnetisirung von Eisen und Stahl* ist wegen der unübersichtlichen Details, die keine neuen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, zur Berichterstattung ungeeignet.

Mascart's <sup>7)</sup> Abhandlung über die „*Magnetisirung*“ und die Bemerkungen von E. F. J. Love <sup>8)</sup> zu derselben betreffen die vorwiegend theoretisch wichtige Frage, in welchem Zusammenhange die Magnetisirung gerader und ringförmiger *Eisenstäbe* stehe.

R. H. M. Bosanquet <sup>9)</sup> veröffentlichte im Anschluß an frühere Arbeiten <sup>10)</sup> weitere *elektromagnetische Untersuchungen*, besonders über das Gesetz gleichgestalteter Magnete, die Sättigung, die Spannung der Kraftlinien, den magnetischen Verfall u. s. w. Bezüglich der Details muß auf die Untersuchung verwiesen werden.

J. Hopkinson <sup>11)</sup> veröffentlichte ebenfalls eine Experimentaluntersuchung über die *Magnetisirung des Eisens*, welche sich auf 35 Exemplare von 20 verschiedenen Zusammensetzungen bezieht.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 297. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] 92, 1439. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1884, 277; f. 1885, 299. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 175. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 511. — <sup>6)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 39, 374. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 102, 992. — <sup>8)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 46. — <sup>9)</sup> Dasselbst 298, 500, 535. —

<sup>10)</sup> JB. f. 1883, 226; f. 1885, 296. — <sup>11)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 637.

Er beobachtete die Magnetisirung derselben mit verschieden starken Strömen und construirte die Curven für die temporären Momente bei aufsteigenden Magnetisirungen eines frischen Stabes, für die permanenten Momente, sowie für den Uebergang von der stärksten Magnetisirung in einer Richtung zu der stärksten in der entgegengesetzten Richtung. Ferner wird der Verlust von Energie bei der Magnetisirung und Entmagnetisirung betrachtet u. s. w.

H. Sack<sup>1)</sup> fand, daß die *Änderungen des Magnetismus von Stahlstäben durch ein magnetisches Feld* die gleiche GröÙe haben, wenn die Kraft des letzteren dem vorhandenen Magnetismus entgegenwirkt, als wenn sie denselben verstärkt, auch wenn das Feld bedeutend stärker ist, als das des Erdmagnetismus. Hierdurch wird der Schluß von Lamont widerlegt, nach welchem die Abschwächung größer sein sollte, als die Verstärkung. — Eine meßbare dauernde Änderung des permanenten Stabmomentes wurde erst durch Kräfte, welche die zwanzigfache Stärke der erdmagnetischen Horizontalintensität besaßen, hervorgebracht.

Leduc<sup>2)</sup> untersuchte die *Veränderungen des Magnetfeldes* eines Faraday'schen Elektromagnets bei veränderter Stellung der Halbanker. Die Details sind nur für den Physiker von Interesse.

J. Haubner<sup>3)</sup> hat Beobachtungen über das *magnetische Verhalten von Eisenpulvern* verschiedener Dichte angestellt und eine *Magnetisierungsformel* für das Eisenpulver aufgestellt. Das Pulver wurde mit Schwerspath gemischt und in eine Kugel gefüllt, welche in der Verlängerung der senkrecht zum Meridian stehenden Axe einer Magnetisirungsspirale mittelst eines an einem Drahte befestigten Armes aufgehängt war.

Berson<sup>4)</sup> bestimmte den *Einfluß der Temperatur auf die Magnetisirung*, sowohl bei Eisen- und Stahlstäben als auch bei Nickel und Kobalt. Die Details, welche zum Theil älteren Beobachtungen widersprechen, sind zur Berichterstattung nicht geeignet.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 53. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 926. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 510. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 433.



Nach E. L. Nichols<sup>1)</sup> soll das *chemische Verhalten des Eisens im Magnetfelde* ein anderes sein, als unter gewöhnlichen Umständen. Zwischen die Pole eines kleinen Elektromagnets wurde ein Gefäß mit Säure gebracht (Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure in verschiedenen Concentrationen) und eine gewogene Menge Eisenpulver darin gelöst. Die Auflösung soll schneller vor sich gehen und es soll mehr Wärme entwickelt werden, wenn der Magnet erregt ist, als ohne Einwirkung der Magnetkraft. — Die Versuche lieferten indess noch keine übereinstimmenden Resultate und sollen deshalb vervollständigt werden.

Die Arbeit von O. Tumlirz<sup>2)</sup> über das *Verhalten des Bergkrystalls im magnetischen Felde* ist auch in die Annalen der Physik übergegangen<sup>3)</sup>.

---

#### Optisch-chemische Untersuchungen.

L. Andrieu<sup>4)</sup> beschreibt unter dem Namen „*Chromatometer*“ einen Apparat, welcher zur Bestimmung der Farbe von *Flüssigkeiten* in qualitativer sowohl als quantitativer Weise dienen soll.

F. J. P. van Calker<sup>5)</sup> beschreibt einen *Universalprojectionsapparat* zu krystalloptischen Demonstrationen, zur Darstellung *mikrochemischer Reactionen* u. s. w.

S. P. Thompson<sup>6)</sup> bespricht einige neue *Polarisationsprismen*, darunter das von Ahrens<sup>7)</sup>.

J. Reinke<sup>8)</sup> beschreibt unter dem Titel „*Methode des Spectrophors*“ eine Anordnung von optischen Apparaten, welche gestattet, gleiche Bezirke aus verschiedenen Theilen des *Spectrums* unter gleicher Dispersion auf ein kleines Feld zu concentriren, in welchem man die mechanischen oder chemischen Wirkungen der einzelnen Abschnitte des Spectrums studiren will. Ein Auszug aus der gegebenen Beschreibung ist nicht wohl zu geben.

---

<sup>1)</sup> Sill. Am. J. [3] 31, 272. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 299. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 133. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 281. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 55. — <sup>6)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 476. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 335. — <sup>8)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 440.



Abney und Festing<sup>1)</sup> erörterten die Methoden der *Farben-Photometrie*, d. i. die Verfahrungsweisen, um die Intensität von *Licht* verschiedener Farbe relativ zu messen. Die vorliegende Veröffentlichung ist nur ein kurzer Auszug aus einer größeren Abhandlung.

Dieselben<sup>2)</sup> stellten ferner Beobachtungen über die *Intensität der Strahlung durch trübe Medien* an, um eine von Lord Rayleigh für die Zerstreuung des Lichtes in denselben aufgestellte mathematische Formel zu verificiren.

Gouy's<sup>3)</sup> Bestimmung der *Lichtgeschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff* mit Hülfe eines mit 800 Umdrehungen per Secunde rotirenden Foucault'schen Spiegels ist von wesentlich physikalisch-theoretischem Interesse.

E. van Aubel<sup>4)</sup> wollte die *Absorptionserscheinungen in dünnen Metallschichten* untersuchen, nachdem Kundt<sup>5)</sup> ein Verfahren angegeben hatte, wie solche Metallhäutchen zu optischen Studien zweckmäßig auf Glas niedergeschlagen werden. Kundt hatte Eigenfarben der dünnen Spiegel constatirt und die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in den Metallen der näheren Untersuchung unterworfen. Daher ist es einigermaßen überraschend, daß trotz der beobachteten Färbung der Spiegel keine selective Absorption durchscheinenden Lichtes zu bemerken war, als van Aubel dieselben in geeigneter Weise spectroscopisch untersuchte. Es ergab sich vielmehr, daß der Metallüberzug des Glases nicht cohärent war, sondern aus neben einander gelagerten Körnchen bestand, so daß die Durchsichtigkeit der Metallschicht nur eine scheinbare war. Gleiches Verhalten zeigte ein *Aluminiumspiegel*, der durch Zerstäuben der Kathode auf der Innenfläche einer Geissler'schen Röhre erzeugt worden war; jedoch wird darauf aufmerksam gemacht, daß die nur scheinbare Transparenz der Kundt'schen Spiegel nicht den Resultaten Quincke's<sup>6)</sup> widerspreche, welcher eine wirkliche Transparenz der Metalle nachgewiesen hat. Durch

---

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 238; Chem. News 53, 121. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 378. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 244. — <sup>4)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 408; 12, 665. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 304. — <sup>6)</sup> JB. f. 1874, 150.

Behandeln einer Lösung von Platinchlorid mit Glycerin werden die *Platinspiegel*, auf denen die anderen Metalle elektrolytisch niedergeschlagen werden, bedeutend dichter und stellenweise vollkommen cohärent. Auf diese Weise gelingt die Herstellung wirklich transparenter *Eisenschichten*.

W. Ramsay<sup>1)</sup> giebt eine *Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten in Prismen mit grossen brechenden Winkeln* an, welche vorzugsweise für die Bestimmungen an *Krystallen* berechnet ist.

H. G. Madan<sup>2)</sup> giebt in einer Notiz über einige organische *Substanzen mit hohem Brechungsvermögen*, welche als Kitte bei Prismencombinationen angewendet werden können, den Brechungsindex der gelben Natriumlinie für *Naphtylphenylketon* zu 1,666, für *m-Cinnanol* (*m-Styrol*) zu 1,593, für *Monobromnaphtalin* zu 1,662 an. Das Dispersionsvermögen der erstgenannten Verbindung ist fast dasselbe wie das des Schwefelkohlenstoffs.

G. Müller<sup>3)</sup> hat den *Einfluss der Temperatur auf die Brechung des Lichtes* an verschiedenen Flint- und Crownglasprismen, zusammengesetzten Glasprismen, einem Kalkspath- und einem Bergkrystallprisma, für Temperaturen zwischen  $-12^{\circ}$  und  $+26^{\circ}$  untersucht. Bei Crownglas ist dieser Einfluss gering, bei Flintglas wird sowohl das Brechungs- als das Dispersionsvermögen mit zunehmender Temperatur vergrößert. Bezüglich der weiteren Details muß die Abhandlung eingesehen werden.

J. Chappuis und Ch. Rivière<sup>4)</sup> haben die früher besprochene Methode zur Untersuchung der Lichtbrechung in Gasen<sup>5)</sup> auf die *Brechung der Luft* angewandt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex für den Strahl *D* bei  $21^{\circ}$  von dem Druck wird durch die Formel  $n - 1 = 0,000355 p (1 + 0,00058 p)$  ausgedrückt, während die Dichte sich aus der Formel  $d = Ap(1 + 0,00065 p)$  berechnet, so daß innerhalb der Beobachtungsgrenzen (19 Atmosphären Druck)  $(n - 1)/d$  nahezu constant erscheint, wie es die Theorie verlangt.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 209. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 245. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 279. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 1461. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 236.

Dieselben<sup>1)</sup> haben weiter die *Brechung des Lichtes in Kohlensäure und Cyan* untersucht. Für die D-Linie ist der Brechungsexponent der Kohlensäure bei 21° bis zu einem Druck von 19 Atmosphären als Function des Druckes  $p$  durch die Formel

$$n - 1 = 0,0540p (1 + 0,0076p + 0,050p^2)$$

ausgedrückt, wobei  $p$  in Metern Quecksilber zu rechnen ist. Die Gröfse  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  der Theorie von Lorentz wird ausgedrückt durch

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0,0360p (1 + 0,0075p + 0,049p^2).$$

Der Brechungsindex ist bei 0° und 760 mm Druck 1,0448. Mit Hülfe der von Sarrau gegebenen Zahlen für die specifischen Gewichte bei verschiedenen Druckkräften wird für

$$d = Ap (1 + 0,0074p + 0,055p^2)$$

eine Formel gefunden, deren Coefficienten nahezu mit denen der vorher genannten Formeln übereinstimmen, so daß sowohl  $(n - 1)/d$  als auch  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$  nahezu constante Werthe erhalten. — Für Cyan wurde der Brechungsindex bei 0° und 760 mm Druck zu 1,0825 gefunden. Die Untersuchung der Refractionsconstante desselben soll fortgesetzt werden.

Macé de Lépinay<sup>2)</sup> benutzte eine von Fizeau und Foucault aufgefundene Interferenzerscheinung, deren Erörterung nicht in den Rahmen unserer Berichterstattung passen würde, um die *Dispersion und Brechung des Quarzes*, namentlich mit Rücksicht auf die Differenz der beiden Hauptbrechungsexponenten für die verschiedenen Spectralfarben, genauer zu bestimmen, als es bisher geschehen. Die gefundene Abhängigkeit dieser Differenz von der Wellenlänge wird durch die Formel

$$10^3(n' - n) = 8,6925 + \frac{1,4585 \cdot 10^{-9}}{\lambda^2} - \frac{1,4291 \cdot 10^{-19}}{\lambda^4}$$

ausgedrückt, in welcher die Wellenlängen in Centimetern zu rechnen sind.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 37. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 33.

H. Dufet<sup>1)</sup> stellte eine Experimentaluntersuchung über die *Änderung der Brechungsindices mit der Temperatur* für verschiedene Substanzen an. Zunächst wird eine früher von Ihm mitgetheilte Formel<sup>2)</sup> für den Einfluß der Temperatur auf die Brechungsexponenten des *Quarzes* verbessert:

$$\frac{dE}{dt} = -0,0,7223 - 0,0,37t, \quad \frac{dO}{dt} = -0,0,6248 - 0,0,5t.$$

Untersuchungen von *Wasser* in Hohlprismen ergaben für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge:  $n = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} - D\lambda^2$ , wo  $A = 1,327715$ ,  $\log B = \bar{3},35919$ ,  $\log C = \bar{5},65677$ ,  $\log D = \bar{3},70452$  ist, wenn  $\lambda$  in Tausendstelmmillimetern ausgedrückt wird. — Reines destillirtes Wasser verschiedener Herkunft verhielt sich gleich; ebenso luftfreies und lufthaltiges. — Die Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur werden durch die Formel:

$dn/dt = -10^{-7}(125,46 + 41,285t - 0,01304t^2 - 0,00460t^3)$  dargestellt, woraus sich durch Integration ergibt, unter der Voraussetzung, daß  $n_{20} = 1,33292$  ist:

$$n = 1,33397 - 10^{-7}(125,5t + 20,642t^2 - 0,00435t^3 - 0,00115t^4).$$

Die folgende Tabelle enthält die Indices für verschiedene Temperaturen:

$t =$	50	45	40	35	30°	
$n =$	1,32896	1,32974	1,33049	1,33120	1,33242	
$t =$	25	20	15	10	5	0°
$n =$	1,33242	1,33292	1,33333	1,33364	1,33386	1,33397

Die Ergebnisse dieser Formeln werden vielfach mit den Resultaten früherer Forschungen verglichen<sup>3)</sup>. — Für *Flussspath* wurde zwischen 37 und 17° gefunden:

$$n = n_0 - 0,0,134t.$$

Für *Beryll* ergaben sich bei 20° die Brechungsexponenten:

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 282. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 286. — <sup>3)</sup> Siehe Jamin, JB. f. 1856, 136 ff.; Dale und Gladstone, JB. f. 1859, 440; Müttrich, JB. f. 1864, 101; Fouqué, JB. f. 1867, 96; Lorentz, JB. f. 1881, 63; Damien, JB. f. 1881, 110 f.

	ordinär	extraordinär
Li . . . . .	1,58620	1,57910
Na . . . . .	1,58935	1,58211
Tl . . . . .	1,59210	1,58485

Die Temperaturformeln für Beryll sind:

$$\frac{dO}{dt} = 10^{-7} (189,4 - 10,34t + 0,2735t^2)$$

$$\frac{dE}{dt} = 10^{-7} (180,3 - 10,314t + 0,2735t^2);$$

hiernach wachsen beide Indices mit der Temperatur, der ordinäre stärker als der extraordinäre. Die Doppelbrechung nimmt zu, da der Krystall negativ ist. — Für *Schwefelkohlenstoff* sind die bei 19° erhaltenen Werthe von  $n$  und die Aenderungen zwischen 19 und 25° in folgender Tabelle zusammengestellt.

Linien	$n_{19}$	$dn/dt$	Linien	$n_{19}$	$dn/dt$
A . . . . .	1,609 462	— 0,0,7963	495,7 . .	1,649 957	— 0,0,8598
a . . . . .	1,612 781	— 0,0,7991	F . . . .	1,653 196	— 0,0,8651
B . . . . .	1,615 645	— 0,0,8032	466,7 . .	1,660 418	— 0,0,8807
Li . . . . .	1,617 365	— 0,0,8063	438,4 . .	1,673 431	— 0,0,9130
C . . . . .	1,618 936	— 0,0,8076	8 . . . .	1,675 758	— 0,0,9194
$\alpha$ . . . . .	1,622 554	— 0,0,8141	g . . . .	1,682 401	— 0,0,9357
D <sub>2</sub> . . . .	1,628 388	— 0,0,8239	h . . . .	1,690 702	— 0,0,9570
Th . . . .	1,639 293	— 0,0,8433	404,5 . .	1,694 868	— 0,0,9694
E . . . . .	1,641 164	— 0,0,8453	H <sub>1</sub> . . .	1,701 028	— 0,0,9870
b <sub>1</sub> . . . .	1,643 410	— 0,0,8476			

Bei *Monobromnaphtalin* ergab sich für die Dichte

$$D_t = 1,55778(1 - 0,0,65124t - 0,0,764t^2),$$

für den Brechungsindex der D-Linie:

$$n_t = 1,67169 - 0,0,4537t,$$

für die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von den Wellenlängen  $n = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} - D\lambda^2$ , worin  $A = 1,638015$ ,  $B = 0,005295$ ,  $C = 0,0015565$ ,  $D = 0,01487$  ist.

Die gemessenen Brechungsexponenten waren:

$$B = 1,64923, C = 1,65219, D = 1,66102, b = 1,67539, \\ F = 1,68480, (37) = 1,70485, (39) = 1,70808.$$

Ferner wurden *Terpentinöl* und *Alkohol* untersucht. Bei letzterem (möglichst wasserfrei) ergab sich für die D-Linie zwischen 11 und 21°  $dn/dt = -0,034179$ .

J. W. Brühl<sup>1)</sup> lieferte in einer Discussion der *älteren und neueren Dispersionsformeln* eine vergleichende Zusammenstellung derselben und des Beobachtungsmaterials, an welchem sie zu prüfen sind. Er findet natürlich, daß eine der neueren Formeln<sup>2)</sup> ebensowenig als eine der älteren „den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstellt“.

Eine zweite Abhandlung von J. W. Brühl<sup>3)</sup> über die *Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von großem Farbenzerstreuungsvermögen* trägt ebenfalls den Charakter einer kritischen Discussion. Sie betrifft die in neuerer Zeit vielfach ventilirte Frage, ob als das Maß des specifischen Brechungsvermögens  $\frac{n-1}{d}$  oder  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$  anzusehen sei. Brühl folgert aus der Prüfung beider Formeln an einem umfangreichen Material, daß die empirische  $n$ -Formel nur für die Körper der *Fettreihe* allgemein brauchbar ist, für die ungesättigten aber unzuverlässige und bei einigermaßen starker Dispersion gänzlich unbrauchbare Resultate liefert und daher für chemische Zwecke zu verwerfen ist. Die  $n^2$ -Formel sei dagegen von einer solchen Beschränkung auf gewisse Körperclassen frei und auch hinsichtlich der Dispersion einer viel ausgedehnteren Anwendung fähig.

H. Dufet<sup>4)</sup> machte darauf aufmerksam, daß nach dem Gesetz von Gladstone die *Refraction des Moleküls* einer Substanz von der Temperatur unabhängig sein soll, während sich thatsächlich für die Größe  $\frac{1}{n-1} \cdot \frac{dn}{dt}$  bei Flüssigkeiten negative

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2822; Ann. Chem. 236, 283. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1879, 152 (Lommel); f. 1882, 168 (Wüllner); f. 1884, 289 (Langley); f. 1884, 298 (Wüllner, Ketteler). — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 235, 1; Ber. 1886, 2746. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 398.

Werthe ergaben. — Für schwach brechende Flüssigkeiten erhält man  $-0,047$ ; für stark brechende ist der Werth etwas gröfser, für alle aber, mit Ausnahme der nicht ganz reinen *Propionsäure* und des *Amylacetats*, negativ. Bei festen Körpern ist der Werth von  $\frac{1}{n-1} \cdot \frac{dn}{dt}$  positiv, etwa  $+0,043$ ; für Gläser  $0,026$  bis  $0,030$ .

Für einige Krystalle sind die Werthe in der folgenden Tabelle angegeben, wo bei den einaxigen Krystallen *O* und *E* sich auf den ordinären und extraordinären, bei den zweiaxigen Krystallen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sich auf den gröfsten, mittleren und kleinsten Index beziehen.

			<i>O</i>	<i>E</i>		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Flussspath .	0,0430	Quarz .	0,0424	0,0422	Arragonit .	0,0440	0,0441	0,0441
Steinsalz .	0,0452	Beryll .	0,0423	0,0422	Schwerspath	0,0431	0,0430	0,0420
Sylvin . . .	0,0442	Calcit .	0,0417	0,0438	Cölestin . .	0,0432	0,0436	0,0427
Diamant . .	0,0415				Anglesit . .	0,0440	0,0444	0,0432
Blende . . .	0,0461							

In Lösungen sollen der Theorie nach die festen Körper ihre Eigenschaften behalten, während der Werth auch mit der Concentration schwankt.

Von R. Nasini und A. Scala<sup>1)</sup> liegen Untersuchungen über die *Molekularrefraction der Sulfocyanate, der Isosulfocyanate, des Thiophens und einiger Derivate des Schwefelkohlenstoffs* vor. In der die Resultate zusammenfassenden Tabelle beziehen sich die Indices  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  der Brechungsexponenten auf die drei Wasserstofflinien;  $R_\alpha$  ist die mit Zugrundelegung der Formel  $(n-1)/d = \text{Const.}$  berechnete Molekularrefraction, während  $R'_\alpha$  der Formel  $(n^2-1)/(n^2+2) \cdot d = \text{Const.}$  entspricht. Den Werthen  $R_\alpha$  entsprechen die Atomrefractionen 5,8 für N, 16,03 für S'' (S in CS<sub>2</sub>), 14,0 für S' (S in

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 695.

den Sulfüren und Sulfhydraten).  $R'_u$  entsprechen  $N = 3,02$ ,  $S' = 7,87$ ,  $S'' = 9,02$ . (S. Tabelle auf folg. Seite.)

Die Zahlen für die Sulfocyanate zeigen folgende Resultate. Die *Senföle* haben ein viel größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen, als ihre Isomeren, die Sulfocyanate. Für die ersten Senföle stimmen die berechneten Molekularrefractionen mit den gefundenen, was für die Richtigkeit der benutzten Atomrefractionen spricht; für Phenylsenföl ergibt sich indessen eine größere Abweichung. Dispersion und Brechungsvermögen sind aufsergewöhnlich groß, als ob die Wirkungen der beiden Gruppen  $S = C = N$  und  $C_6H_5$  sich summirt hätten. Aehnliches hat Nasini beobachtet, wenn die Benzilgruppe sich mit einer nicht gesättigten Seitenkette durch ein nicht gesättigtes C-Atom verbindet. — Für die Sulfocyanate liegen die gefundenen Werthe unter den berechneten, wahrscheinlich, weil die angesetzten Atomrefractionen für S und N zu klein sind. — Entgegengesetzt der Regel von Brühl<sup>1)</sup>, nach welcher derjenige isomere Körper das größere Brechungsvermögen besitzt, der die größere Verbrennungswärme zeigt, verhalten sich *Methylsulfocyanat* (Verbrennungswärme 398 950), *Methylsenföl* (392 060). Die Brühl'schen Betrachtungen würden für das *Thiophen* zu einer von der allgemein angenommenen verschiedenen Formel führen. — Die Derivate des Schwefelkohlenstoffs bestätigen das früher von E. Wiedemann und Nasini<sup>2)</sup> erhaltene Resultat, daß beim Zusammentritt einer größeren Anzahl von Schwefelatomen die Atomrefraction des Schwefels beträchtlich ansteigt, so daß bei den Verbindungen mit 4 Atomen Schwefel etwa  $\frac{1}{4} (S_4) = 17,42$  bis 17,50 zu setzen wäre.

J. H. Gladstone<sup>3)</sup> studirte die *ätherischen Oele*, mit welchen Er sich schon früher wiederholt beschäftigt hat<sup>4)</sup>, hinsichtlich ihrer *specifischen Refraction und Dispersion*, um aus den optischen Constanten Schlüsse auf die Molekularstructur zu ziehen, da die Doppelbindung von *Kohlenstoffatomen* bekanntlich<sup>5)</sup> die specifische

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 1108 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 307. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 49, 609. — <sup>4)</sup> JB. f. 1863, 545; f. 1872, 813. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, 1109 f.



Tabell

N a m e	Formel	Mol.-Gew.	Temp. Grad	$d_4$	$\mu_\alpha$	
Methylsulfocyanat . . . .	$C_2H_3NS$	73	23,8	1,06935	1,46509	1,4
Aethylsulfocyanat . . . .	$C_3H_5NS$	87	22,9	1,00715	1,46234	1,4
Methylisosulfocyanat . . .	$C_2H_3NS$	73	37,2	1,06912	1,52046	1,5
Aethylisosulfocyanat . . .	$C_3H_5NS$	87	23,4	0,99525	1,50627	1,5
Allylisosulfocyanat . . . .	$C_4H_5NS$	99	24,2	1,00572	1,51572	1,5
Phenylisosulfocyanat . . .	$C_7H_5NS$	135	23,4	1,12891	1,63959	1,6
Thiophen . . . . .	$C_4H_4S$	84	25,1	1,05928	1,52202	1,5
Allylsulfid . . . . .	$C_6H_{10}S$	114	26,8	0,88765	1,48384	1,4
Methyläthylxanthogenat .	$C_4H_8OS_2$	136	25	1,11892	1,54032	1,5
Diäthylxanthogenat . . .	$C_6H_{10}OS_2$	150	26,8	1,07400	1,51524	1,5
Aethyldioxylsulfocarbonat	$C_8H_{10}O_2S_4$	242	24,8	1,26043	1,61603	1,6
Methylpropylxanthogenat .	$C_5H_{10}OS_2$	150	24,8	1,08409	1,53010	1,5
Aethylpropylxanthogenat .	$C_6H_{12}OS_2$	164	26,1	1,05054	1,52138	1,5
Propyldioxylsulfocarbonat	$C_8H_{14}O_2S_4$	270	26,2	1,19661	1,59309	1,6

Refraction vergrößert. Diese wird für die Linie *A* festgestellt, während die specifische Dispersion aus den Refraktionsconstanten für *A* und *H* berechnet wird:  $\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d}$

$= \frac{n_H - n_A}{d}$ . Die nachfolgende Tabelle enthält in der vierten Columne die Zahl der doppeltgebundenen Kohlenstoffpaare, auf welche die Gröfse der optischen Constanten schliessen läfst, in der fünften und sechsten Columne die aus der Annahme, dafs die *Doppelbindung* das normale Aequivalent des Kohlenstoffs um 2,2 vergrößere, zu berechnenden optischen Gröfsen. Dabei sind die Angaben bezogen auf Moleküle mit 10 Kohlenstoffatomen, ohne Rücksicht darauf, ob nicht eine Formel mit  $C_7, C_{13} \dots$  der Wirklichkeit entspricht.

Nasini und Scala zu Seite 295.

$\frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P \frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$R_\alpha$	$\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$P \cdot \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$R'_\alpha$
0,0104	0,0166	0,43942	81,75	33,80	0,25856	18,87	18,97
0,0106	—	0,45906	39,94	41,40	0,27313	23,76	23,53
0,0169	—	0,48681	35,54	35,75	0,28456	20,27	20,12
0,0168	—	0,50869	44,26	43,35	0,29865	25,98	24,68
0,0188	—	0,51278	50,76	50,75	0,30018	29,71	28,94
0,0315	0,0529	0,56655	76,48	70,51	0,31898	43,06	39,94
0,0197	0,0264	0,49281	41,40	41,70	0,28792	24,13	23,73
0,0158	0,0253	0,54508	61,74	61,90	0,32224	36,73	36,71
0,0197	—	0,48289	65,67	63,35	0,28053	38,15	36,75
0,0293	—	0,47970	71,96	70,95	0,28090	42,13	41,27
0,0246	—	0,48875	118,28	108,90	0,27725	67,09	62,20
0,0187	—	0,48898	73,34	70,95	0,28498	42,75	41,27
0,0180	—	0,49630	81,39	78,55	0,29003	47,56	45,83
0,0137	—	0,49560	133,81	124,10	0,28320	76,46	71,34

Tabelle von J. H. Gladstone.

Kohlenwasserstoffe	$\frac{n_A - 1}{d}$ beob.	$\frac{n_H - n_A}{d}$ beob.	Doppel- bind.	$\frac{n_A - 1}{d}$ berechn.	$\frac{n_H - n_A}{d}$ berechn.
Cymbydren . . . . .	0,543	0,0246	0	0,543	0,0243
Menthen . . . . .	0,548	0,0313	1	0,547	0,0298
Terpene . . . . .	0,537	0,0295	1	0,537	0,0296
Terpen . . . . .	0,537	0,0294	1	0,537	0,0296
Campher . . . . .	0,528	0,0269	1	0,537	0,0296
Die Cedrene . . . . .	0,538	0,0296	1	0,537	0,0296
Die Citrene . . . . .	0,551	0,0334	2	0,553	0,0354
Isoterpen . . . . .	0,552	0,0337	2	0,553	0,0354
Kautschin . . . . .	0,554	0,0366	2	0,553	0,0354
Cymol . . . . .	0,560	0,0406	3	0,558	0,0413
Isopren . . . . .	0,592	0,0470	4	0,585	0,0472

Die zweite Tabelle enthält die benutzten Brechungsindices, soweit dieselben noch nicht veröffentlicht sind, sowie einige neue Bestimmungen von Cymol, Carvol und Anethol <sup>1)</sup>.

Substanz	Temp.	Dichte	$n_A$	$n_D$	$n_H$
Terpen (von Pinus) . .	10,2 <sup>0</sup>	0,8711	1,4683	1,4742	1,4939
„ (von Salbei) . .	24,5	0,8632	1,4611	1,4667	1,4855
„ (von Minze) . .	17,3	0,8646	1,4635	1,4696	1,4891
Cymol . . . . .	21	0,8551	1,4759	1,4835	1,5083
Kautschin . . . . .	16	0,8449	1,4680	1,4750	1,4989
Pentin . . . . .	18	0,8766	1,4007	1,4079	1,4381
Isopren . . . . .	18	0,6709	1,3973	1,4041	1,4282
Terpinol . . . . .	10	0,9296	1,4770	1,4838	1,5026
Carvol . . . . .	11	0,9667	1,4940	1,5020	1,5298
Anethol . . . . .	21	0,9869	1,5464	—	1,6167
„ (künstl.) . . . .	21	0,9870	1,5474	1,5614	1,6174

J. H. Gladstone<sup>2)</sup> giebt in einer zweiten Mittheilung über die *ätherischen Oele* auch die Refractions- und Dispersionsäquivalente an, sowie einige Schlussfolgerungen bezüglich der Differenz in der Structur des *Terpens* und *Camphens*, welche Er indessen selbst als hypothetisch bezeichnet.

A. Schrauf<sup>3)</sup> knüpft an eine Bemerkung über das *Dispersionsäquivalent des Schwefels* eine Discussion über den zweckmässigsten Ausdruck für das Dispersionsäquivalent und erörtert die Frage, ob dasselbe proportional  $d^{-1}$  gesetzt werden müsse, wie es Gladstone thut, oder proportional  $d^{-2}$  respective  $d^{-3}$ . Die Discussion führt zu dem Resultate, daß innerhalb homologer Reihen von CHO-Verbindungen der Werth des Dispersionsäquivalentes bei einem Mittelgliede am besten durch die Summation der für Endglieder geltenden Zahlen abgeleitet werden kann, wenn man die  $d^{-3}$ -Formel benutzt, weniger gut bei Proportio-

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 311 (Kanonnikoff). — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 823. —

<sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 300.

nalität mit  $d^{-2}$ , am schlechtesten bei  $d^{-1}$ . Bei einer Gruppe von CHS enthaltenden Verbindungen liefert die  $d^{-2}$ -Formel Werthe für das Dispersionsäquivalent des Schwefels, welche mit denen des freien prismatischen Schwefels übereinstimmen. Die  $d^{-1}$ - und  $d^{-3}$ -Formeln liefern dagegen ungünstige Resultate.

J. Thomsen<sup>1)</sup> hält die Anschauung von Brühl<sup>2)</sup>, daß die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen der *Kohlenwasserstoffe* keinen Einfluß auf die Molekularrefraction derselben ausübt, während dieselbe durch die mehrfachen Bindungen vermehrt wird, und zwar um eine constante Gröfse je nach der Art der Bindung, nicht für ganz correct. In einer Discussion über den vermeintlichen *Einfluß der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction* stellt Er für die Refraction der Kohlenwasserstoffe,  $C_nH_{2m}$ , die Formel auf

$$n.c + 2mh + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3 = R,$$

worin  $c$  und  $h$  die Refraction des Kohlenstoff- resp. des Wasserstoffatoms bezeichnet, die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen beziehungsweise  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ist, und der Einfluß einer mehrfachen Bindung je nach der Art  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  ausmacht. Nach Brühl fände die Relation:

$$nc + 2mh + \beta v_2 + \gamma v_3 = R$$

statt, da  $v_1 = 0$  sein solle, und natürlich hätten  $c$ ,  $h$ ,  $v_2$  und  $v_3$  hier andere Werthe. Durch ein rechnerisches Verfahren eigenthümlicher Art und durch Einführung der Hypothese, daß  $v_2 = 2v_1$ ,  $v_3 = 3v_1$  sei, gelangt Thomsen dann weiter zu der einfachen Formel  $R = nx + my$  und berechnet die Gröfsen  $x$  und  $y$  aus den Daten für fünf Kohlenwasserstoffe mit acht Atomen C im Molekül. Dem Nachweise, daß mit Hülfe dieser Constanten bessere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit 0 bis 5 doppelten Bindungen erzielt wird, als mit den Brühl'schen, widerspricht Dieser<sup>3)</sup>. Es ergäbe sich leicht, daß die Uebereinstimmung

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2837. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 1108 f. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3103.

eine zufällige sei und für andere Classen von Verbindungen nicht stattfinde.

Gouy's <sup>1)</sup> Experimentaluntersuchung über die *Beugung des Lichts* ist wegen des vorherrschend physikalischen Inhaltes zur Besprechung nicht geeignet. Dasselbe gilt von der Untersuchung W. Wien's <sup>2)</sup> über die bei der Beugung des Lichts auftretenden Absorptionserscheinungen.

R. T. Glazebrook <sup>3)</sup> machte die Wahrnehmung, daß man bei Untersuchungen über die Polarisation des Lichtes durch Reflexion und Brechung oft von Tag zu Tag andere Werthe erhält. Um die Ursachen dieser Veränderungen zu ermitteln, untersuchte Er den *Einfluss der Feuchtigkeit der Luft auf die Brechung des polarisirten Lichts* in Glasplatten und fand denselben von merklicher Gröfse. Bei trockener Luft liegt die Polarisationsebene des gebrochenen Lichts der des einfallenden näher, als bei feuchter Luft.

J. Conroy <sup>4)</sup> hat genaue Messungen über die *Polarisation des Lichts durch Reflexion am Kalkspath* in verschiedenen Medien, Luft, Wasser und Chlorkohlenstoff, angestellt. Die Details der Resultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, aus denen sich nicht wohl ein nützlicher Auszug machen läßt.

A. Righi <sup>5)</sup> begründet auf Seine Untersuchungen über die *Reflexion polarisirten Lichtes am Pole eines Magnets* <sup>6)</sup>, die fortgesetzt wurden, eine neue Theorie der hierbei auftretenden Polarisationserscheinungen. Der physikalisch-theoretische Charakter der Abhandlung verbietet ein näheres Eingehen auf die Details der Untersuchung.

A. Kundt <sup>7)</sup> beobachtete, daß *Metallschichten*, welche bei elektrischen Entladungen im Vacuum durch Zerstäuben der Kathode auf den Glaswänden niedergeschlagen werden <sup>8)</sup>, *Doppelbrechung* zeigen. Die Bildung der Metallspiegel geschah in einem

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 145; vergl. JB. f. 1884, 299. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 117. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 574. — <sup>4)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 173. — <sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 65. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 345. — <sup>7)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 59. — <sup>8)</sup> Vgl. diesen JB., S. 288 (E. van Aubel).

etwa 10 cm weiten Glaszylinder, der oben und unten durch abgeschliffene Glasplatten mit eingekitteten Glasröhrchen geschlossen wurde. Durch das Röhrchen der unteren Platte ging die Anode von Aluminium, durch das der oberen Platte die Kathode, meist Platin, aber auch Palladium, Gold, Silber, Eisen und Kupfer. Die Glasplatte, auf welcher der Niederschlag sich bilden sollte, wurde auf einen Glasdreifuß horizontal unter die vertical abwärts gerichtete Kathode gelegt, und der Apparat durch eine Quecksilberluftpumpe evacuirt. Da der Niederschlag unmittelbar unter der Kathode am stärksten wird und in größerer Entfernung dünner ist, zeigen sich Newton'sche Farbenringe, wie bei den Nobili'schen elektrolytischen Niederschlägen. Die *Doppelbrechung der durchsichtigen Metallspiegel* wurde zunächst mit Rücksicht auf die Frage nach ihrer Ursache untersucht. Die Annahme, daß eine elastische Spannung des Niederschlages die Doppelbrechung veranlasse, scheint ausgeschlossen zu sein. Die Abhängigkeit der Erscheinung von den Versuchs Umständen wird späteren Untersuchungen vorbehalten.

P. Sabatier<sup>1)</sup> untersuchte die *Absorption von Chromsäure und den Chromaten der Alkalien*, indem Er den „Durchlässigkeits-Coefficienten“ für Strahlen verschiedener Wellenlänge bestimmte. Die Intensität eines durch eine absorbirende Flüssigkeitsschicht durchgegangenen Lichtes  $J'$  ist gleich der Intensität  $J$  des auffallenden Lichtes, multiplicirt mit einer Größe  $\alpha^n$ , in welcher  $e$  die durchstrahlte Dicke in Centimetern,  $n$  die Zahl von Litern, in welchen 1 Aequivalent der absorbirenden Substanz (50,2 g Chromsäure) gelöst ist,  $\alpha$  den Durchlässigkeitscoefficienten bezeichnet. — Zunächst bestätigten Bestimmungen dieses Coefficienten bei verschiedenen Schichtendicken die Proportionalität der Absorption mit diesen. — Für eine Anzahl von Strahlen sind die  $\alpha$  in Chromsäure in folgender Zusammenstellung gegeben:

$\lambda =$	548	555	562	569	577	585	593
$\alpha =$	0,02	0,187	0,34	0,623	0,815	0,905	0,945

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 49; Chem. News 54, 44.

• Roth ( $\lambda = 548$ ) geht also fast ungeschwächt durch. Ferner werden die Coefficienten  $\alpha$  für *Kalium-* und *Ammoniumdichromat* angegeben, und zwar sowohl für die gelösten als festen Salze:

$\lambda$	=	545	548	555	562	569	577	585	593
$\alpha$ (in Lösung)	=	0,05	0,03	0,15	0,352	0,63	0,82	0,894	0,955
$\alpha$ (im festen Salz)	=	0,05	0,024	0,143	0,36	0,631	—	—	—

Der Transmissionscoefficient ist also für die gelösten Salze derselbe, wie für die Salze im festen Zustande; auch sind die Werthe merklich dieselben, wie bei der Säure. — Das grüne *Kaliumchromat* zeigt in verdünnteren Lösungen ein wenig stärkere Absorption, als in concentrirteren, was einer partiellen *Dissociation* zugeschrieben wird. Die Zahlen für  $\alpha$  in der ersten Reihe beziehen sich auf eine Lösung mit 1 Aeq. Säure pro Liter, die der zweiten auf eine Lösung mit 2 Aeq. Säure:

$\lambda$	=	494	499	503	506	508	511	513	518	524
1 Aeq., $\alpha$	=	—	0,06	0,18	0,325	0,44	0,61	0,69	0,85	0,92
2 Aeq., $\alpha$	=	0,025	0,108	0,207	0,43	0,51	0,62	0,69	0,84	0,93

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

B. Hasselberg <sup>1)</sup> bespricht die Vorzüge und Nachtheile von *Schwefelkohlenstoffprismen* bei spectroskopischen Beobachtungen von hoher Präcision.

J. N. Lockyer <sup>2)</sup> empfiehlt, ein Rutherford'sches Gitter quer durchzuschneiden und die eine Hälfte gegen die andere verschiebbar zu machen, um ein Hilfsmittel für *spectroskopische Beobachtungen* über das verschiedene Verhalten verschiedener Linien zu erhalten, welches die Linien gleichzeitig zur Anschauung bringt.

J. M. Eder <sup>3)</sup> veröffentlichte im Anschluß an frühere Untersuchungen <sup>4)</sup> eine Abhandlung über einige geeignete praktische

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 415. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 39, 416. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 7, 429. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 349.

Methoden zur *Photographie des Spectrums* in seinen verschiedenen Bezirken mit *sensibilisirten Bromsilberplatten*.

E. Spée<sup>1)</sup> machte in einigen Bemerkungen über die *Diffractionsspectra* auf störende Erscheinungen aufmerksam, welche schon früher beobachtet und als „Geister“ bezeichnet wurden.

S. P. Langley<sup>2)</sup> hat die *Beobachtungen über unsichtbare Wärmespectren und die Aufsuchung bisher unbekannter Wellenlängen* mit verfeinerten Hilfsmitteln noch weiter geführt als früher<sup>3)</sup>. Die Resultate der Untersuchung sind von wesentlich physikalischem Interesse; das Wichtigste über Langley's Methode findet sich in den früheren Berichten.

Langley macht in einer dieser Mittheilungen<sup>4)</sup> darauf aufmerksam, daß das Wärmemaximum kalter dunkler Körper einer Wellenlänge von mehr als 0,0027 mm correspondirt, während die Sonne nach Seinen Untersuchungen keine Strahlen von so großer Wellenlänge aussendet. Das Wärmemaximum soll ferner seine relative Stellung im Spectrum verändern, wenn die Temperatur vergrößert wird. Langley hält es für wahrscheinlich, daß mittelst des Bolometers Strahlungen von bis zu 0,0150 mm constatirt werden könnten.

H. Becquerel<sup>5)</sup> giebt Seiner auf die Phosphoreszenzerscheinungen gegründeten Methode der *Spectrographie im Ultraroth*<sup>6)</sup> vor Langley's Bolometermethode den Vorzug, weil sie ein Gesamtbild der unsichtbaren Strahlung gewährt und, wenigstens bis zu 0,001880 mm Wellenlänge, mehr Details erkennen läßt.

A. Cornu<sup>7)</sup> hat Seine früher besprochene Methode zur Trennung der *tellurischen Banden* von den solaren<sup>8)</sup> bei weiteren Studien über die Banden  $\alpha$ , B, A angewandt.

L. Bell<sup>9)</sup> veröffentlichte sehr genaue und ausführliche Messungen der Linien im *ultravioletten Spectrum des Cadmiums*.

---

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 12, 439. — <sup>2)</sup> Sill. Am. J. [3] 31, 1; 32, 83; Phil. Mag. [5] 21, 894; 22, 149; Ann. chim. phys. [6] 9, 433. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 177; f. 1883, 242; f. 1884, 289. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 162. — <sup>5)</sup> Dasselbst 209. — <sup>6)</sup> JB. f. 1883, 241; f. 1884, 291. — <sup>7)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 5. — <sup>8)</sup> JB. f. 1884, 289. — <sup>9)</sup> Sill. Am. J. [3] 31, 426.



G. Kobb<sup>1)</sup> untersuchte das *Emissionsspectrum des Germaniums*, welches zu diesem Zwecke als die eine Elektrode eines grossen Inductors einer Platinelektrode gegenübergestellt wurde. Die gemessenen Linien sind folgende:  $\lambda = 6336$ , 6020 (sehr stark), 5892 (sehr stark), 5255,5, 5228,5, 5209, 5177,5 (breit diffus), 5934, 5131 (breit diffus), 4813 (breit diffus), 4742 (breit diffus), 4684,5 (scharf schwach), 4291 (diffus schwach), 4260,5 (diffus schwach), 4225,5, 4178 (diffus schwach).

E. Wiedemann<sup>2)</sup> verweist gegenüber einer Abhandlung von H. Lagarde<sup>3)</sup> über das *Spectrum des Wasserstoffs* auf die Nachtheile, welche die Anwendung von Inductionsspiralen bei derartigen Untersuchungen mit sich bringt, und welche bei Benutzung der Holtz'schen Influenzmaschine vermieden werden.

H. Deslandres<sup>4)</sup> photographirte das *Stickstoffspectrum* des negativen Poles, um die behauptete Identität desselben mit dem Nordlichtspectrum zu prüfen. Es gelang Ihm hierbei, eine bei  $\lambda = 391$  besonders stark im sehr verdünnten Gase hervortretende Bande mittelst eines Rowland'schen Gitters in einzelne feine Linien aufzulösen, und Er fand, daß die diesen Linien entsprechenden Schwingungszahlen (die reciproken Werthe der Wellenlängen) eine arithmetische Progression bilden.

H. W. Vogel<sup>5)</sup> bemerkte, daß die Mischung einer verdünnten Lösung von *Anilinblau*, welche noch Roth durchläßt, und einer Lösung von gelbem *Chrysanilin*, die Gelb und Roth durchläßt, im durchgehenden Lichte nicht grün, sondern feurigroth erscheint. — *Methylviolett* und das violette Licht einer mit Stickstoff gefüllten Geißler'schen Röhre erscheinen durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak hindurch gesehen blau, nicht violett, obwohl die violetten Strahlen durchgelassen werden. Hieraus wäre zu schliessen, daß das Spectrumviolett wenig Antheil an der Farbenempfindung hat.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 29, 670. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 148. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 320. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 375; Chem. News 54, 100. — <sup>5)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 130.

J. Janssen<sup>1)</sup> fand bei der Fortsetzung Seiner im vorigen JB. besprochenen Versuche<sup>2)</sup> über die *Absorptionsspectren des Sauerstoffs*, daß das zweite von Ihm entdeckte Spectrum, welches aus schwer aufzulösenden Banden besteht, sich wesentlich anders verhält als das erste, dem die Gruppen A, B,  $\alpha$  des Sonnenspectrums entsprechen. Dasselbe wurde in Röhren von verschiedener Länge unter verschiedenem Druck hervorgebracht, und es zeigte sich, daß es sich in derselben Weise entwickeln würde, wenn man, von einem beliebigen Ausgangspunkte ausgehend, die Länge der durchstrahlten Schicht umgekehrt proportional dem Quadrate der Dichtigkeit änderte. Daher erklärt sich, warum die Banden nicht durch die Atmosphäre bei sinkender Sonne erzeugt werden; es ändert sich nur die Dicke, nicht die Dichte der durchstrahlten Schicht und die Aenderung der Dicke ist nicht ausreichend für das Zustandekommen der Erscheinung. — In einer Röhre von 0,42 m Länge wurde das Spectrum bei 70 Atmosphären Druck erhalten, während 860 Atmosphären erforderlich gewesen wären zufolge dem mit einer 60 m langen Röhre angestellten Versuch, wenn lediglich die Menge des absorbirenden Sauerstoffs, also das Product aus der Länge der Schicht und der Dichte, maßgebend wäre.

H. Becquerel<sup>3)</sup> wurde durch Seine Versuche über die Absorption zu der Vorstellung geführt, daß die selective Absorption bedingt sei durch synchrone Bewegungen, welche der absorbirenden Substanz eigenthümlich sind, und schloß hieraus, daß eine *Variation der Absorptions- und Phosphoreszenzspectra* beobachtet werden müsse, wenn man die Substanz unter verschiedenen Umständen betrachte. Entsprechend fand Er bei einer concentrirten *Didymnitrat*-Lösung eine Absorptionsbande bei  $\lambda = 579$ , dem Brechungsindex 1,4388. Bei einer verdünnten Lösung erschien dieselbe Bande bei  $\lambda = 574,5$ , entsprechend  $n = 1,3454$ . — Auch bei Krystallen wird die Hypothese bestätigt. Der Liste von Krystallen, welche Absorptionsbanden

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1352; Chem. News 54, 19. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 324. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 106; Chem. News 53, 77.

zeigen, fügt Becquerel einige hinzu, welche Didym enthalten, nämlich schottischen *Strontianit* und *Leucophan*. Die Absorptionsstreifen haben folgende Lage:

Schottischer Strontianit: 588, 584,5, 580,7, 577,5, 573,5, 570,7, 567;

Leucophan: 599, 593, 589,2, 585,5, 582, 578,2, 573,5, 528.

Dabei ändert sich das Absorptionsspectrum mit der Lage der Krystalle. Bei den optisch einaxigen Krystallen zeigt der extraordinäre Strahl ein anderes Absorptionsspectrum als der ordinäre, so beim *Scheelit*:

Der ordinäre 593, 588,5, 585, 579, 573,5;

der extraordinäre 596, 593, 588,5, 586, 585, 579, 578, 573,5.

Derselbe <sup>1)</sup> verfolgte in einer zweiten Mittheilung über die *Variation der Absorptionsspectra in anisotropen Medien* die Abhängigkeit der Spectralerscheinungen von der Lage der optischen Axen gegen die Richtung des durchgehenden Lichtes bei optisch zweiaxigen Krystallen.

Die Abhandlung von C. Liebermann und St. v. Kostanecki <sup>2)</sup> über die *Spectra der methylyrten Oxyanthrachinone* läßt keinen Auszug zu. Die Untersuchung bezieht sich auf die Di- und Trioxyanthrachinone, deren Methylderivate Spectralerscheinungen zeigen, welche denjenigen der zugehörigen Grundsubstanzen ähnlich sind. Das Spectrum wird durch den Eintritt einer Methylgruppe nur äußerst wenig verschoben; die Verschiebung wächst zwar mit der Zahl der Gruppen, es ändert sich aber der allgemeine Charakter des Spectrums auch hierbei nicht wesentlich. Dagegen kann die Aehnlichkeit der Homologen mit den Grundsubstanzen und die Verschiedenheit dieser unter einander bezüglich der Spectra zur Erkennung ihrer *Constitution* verwerthet werden.

H. Danzebrink <sup>3)</sup> zieht aus Versuchen mit Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, die zwischen 0 und 12,9 Proc. Kupferoxyd enthielten, mit Alkanninlösungen, die bis zu 20 Proc.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 198. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2327. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 493.

enthielten, mit Roseo-Kobalt-Ammonium, Roseo-Kobalt-Oxyd-Nitrat und Roseo-Kobalt-Chlorid, mit Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff den Schluß, daß *Absorption und Brechung* unabhängige Erscheinungen sind. Der Gang der Brechungsexponenten in Lösungen mit steigender Concentration erfolgt durchaus in der gleichen Weise bei schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wie bei Natriumsulfat. Es ist daher anzunehmen, daß die Brechung erst dann von der Absorption beeinflusst wird, wenn diese so stark wird, daß anomale Dispersion eintritt.

Von W. Crookes sowohl als von Lecoq de Boisbaudran liegen wiederum mehrere Untersuchungen über die *Spectra der seltenen Erden* vor<sup>1)</sup>. Der Hauptzweck dieser Arbeiten dürfte sein, die Erkennung und Trennung der verschiedenen chemischen Elemente, deren in den Mineralien Gadolinit, Samarskit, Didymit etc. gemischt vorkommenden Oxyde sich auf chemischem Wege nicht vollständig von einander scheiden lassen, auf spectralanalytischem Wege zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke bedienen sich beide Forscher der von Crookes geschaffenen Methode der Phosphoreszenzspectra (oder Fluoreszenzspectra, nach L. de Boisbaudran), welche bei Bestrahlung der Körper durch das Kathodenlicht der elektrischen Entladungen im Vacuum erzeugt werden, während de Boisbaudran daneben auch von der im vorigen JB. besprochenen, von Ihm selbst erfundenen Spectralmethode Gebrauch macht. — Die Schlußfolgerungen, welche die beiden mit demselben Material in gleicher Richtung arbeitenden Chemiker aus Ihren Ergebnissen ziehen, machen es indessen fast unmöglich, über die positiven Resultate ohne Rücksicht auf die divergirenden Anschauungen der Beobachter zu berichten, während andererseits die Verschiedenheit der Auffassungen sich als auf einem Wortstreit beruhend zu enthüllen scheint. — Die Abhandlungen von Crookes betreffen folgende Gegenstände: 1) das Spectrum der *Erbia*<sup>2)</sup>; 2) das Spectrum

---

<sup>1)</sup> Siehe JB. f. 1883, 248; f. 1885, 331 ff. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 77; Chem. News 53, 75; Compt. rend. 102, 506.

der Erde  $Y_\alpha$  <sup>1)</sup>; 3) die spectroscopische Entdeckung neuer Elemente im *Gadolinit* und *Samarakit* <sup>2)</sup>; 4) das Absorptionsspectrum des *Didyms* <sup>3)</sup>; 5) was ist *Yttria*? <sup>4)</sup>; 6) das Spectrum des *Samariums* <sup>5)</sup>. — Lecoq de Boisbaudran behandelt: 1) das Spectrum der seltenen Erden der *Terbiumgruppe* <sup>6)</sup>; 2) die den Elementen  $Z_\alpha$  und  $Z_\beta$  eigenthümlichen Spectrallinien <sup>7)</sup>; 3) das Spectrum des *Yttriums* <sup>8)</sup>.

Der französische Forscher hatte in den früheren Untersuchungen darauf aufmerksam gemacht, daß außer den bereits mit Sicherheit bekannten Oxyden, welche in der *Terbia* in wechselnden Mengen gemischt vorhanden sind, also außer *Yttria*, *Holmia*, *Ytterbia*, *Samaria*, *Erbia* und der noch unbenannten gelben Erde noch andere verwandte Oxyde in den seltenen Erden nachweisbar zu sein schienen, und auf Grund der Untersuchung von Fluorescenzspectren hatte Er zwei neue Substanzen  $Z_\alpha$  und  $Z_\beta$  angenommen. Neuerdings ist es Ihm gelungen, die chemische Trennung der Erden weiter zu treiben als bisher und eine Oxydmischung zu erhalten, welche bei dem Ueberspringen der Inductionsfuction auf ihre salzsaure Lösung ein Spectrum ohne die Linien von Yt, La, Tu,  $Y_\alpha$ , Sc, Yb, zeigt, während das Absorptionsspectrum die von Di, Sm, Er, Tu herrührenden Banden nicht erkennen läßt. Hieraus wäre zu schliessen, daß die in Rede stehende Erde nur Holmium, Terbium, die Erden, welchen die Fluorescenzspectra  $Z_\alpha$  und  $Z_\beta$  entsprechen, und eine noch unbekannte Substanz enthalten kann. Die weitere Prüfung des elektrischen Spectrums zeigte jedoch, daß die nachfolgend verzeichneten Linien und Banden desselben wahrscheinlich keinem der bekannten Oxyde ihren Ursprung verdanken, sondern einer davon unterschiedenen Substanz  $Z_\gamma$  zuzuschreiben sind. Es sind die Linien  $\lambda = 583,5, 575,0, 570,0, 526,9, 525,9$ . Letztere ist die stärkste. — Nach den neueren Untersuchungen entsprechen der Erde  $Z_\alpha$  die

---

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 236; Chem. News 53, 133; Compt. rend. 102, 646. — <sup>2)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 502; Chem. News 54, 13. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 27. — <sup>4)</sup> Dasselbst 39. — <sup>5)</sup> Dasselbst 28, 40, 54, 63, 76. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 102, 153; Chem. News 53, 63. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 102, 899; 103, 113; Chem. News 53, 217. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 102, 1536; Chem. News 54, 15.

Fluorescenzbanden bei  $\lambda = 573$  und  $476\frac{1}{2}$ , während  $Z_\beta$  durch die Banden  $\lambda = 620\frac{1}{2}$ ,  $585\frac{3}{4}$ ,  $543\frac{1}{3}$ ,  $487$  charakterisirt ist. Fügt man einer Lösung, welche beide Erden in gröfserer Quantität enthält, eine kleine Menge Ruthenium-, Platin- oder Eisenchlorid zu, so werden alle Banden von  $Z_\beta$  ausgelöscht, während die von  $Z_\alpha$  bestehen bleiben. Es wird diese Erscheinung discutirt mit Rücksicht auf die Frage, ob nicht beide Gruppen von Linien demselben Körper angehören können. De Boisbaudran glaubt, dafs vielmehr gerade aus dieser Erscheinung auf die Verschiedenheit der Ursachen der beiden Spectra geschlossen werden mufs. Crookes dagegen scheint dieser Schlufsfolgerung nicht ohne Weiteres zustimmen zu wollen, und der Bemerkung, dafs  $Z_\alpha$  und  $Z_\beta$  von Yttria verschiedene Oxyde seien, deren Spectra gerade dann am stärksten auftreten, wenn die Erde nur sehr wenige oder gar keine Yttria enthält, setzt Er die Frage: was denn Yttria sei, entgegen. Nach Crookes ist *Yttria* die Bezeichnung für alle diejenigen Erden, welche chemisch mit der von allen Chemikern so genannten Yttria identisch sind, gleichviel ob zufolge der Behandlung dieses oder jenes Spectrum auftritt. Seine Untersuchungen, sagt Crookes, hätten gezeigt, dafs das complexe Molekül Yttria in einfachere Moleküle zerfalle, von denen noch keineswegs ausgemacht ist, ob jedes ein Oxyd eines anderen Elementes ist, so lange nicht das chemische Verhalten Anzeichen hierfür giebt. — Es scheint nach Allem die Untersuchung noch nicht abgeschlossen zu sein, weshalb wir uns darauf beschränken, eine von Crookes zusammengestellte tabellarische Uebersicht der neu entdeckten „Elemente auf Probe“ mitzutheilen. Die Buchstaben D, S, G deuten darauf hin, dafs die Substanzen vom Didymit, Samarskit respective Gadolinit abstammen. (Siehe Tabelle auf folg. Seite.)

Charakteristische Spectrallinien	Mittlere Wellenlänge der Banden	$\frac{1}{\lambda^2}$	Vorläufige Benennung	Bemerkungen
Absorptionsbanden im { Violett und Blau	443 475	5096 4432	D $\alpha$ S $\beta$	wahrscheinlich neu " "
Helle Linien im Violett .	456	4809	S $\gamma$	Ytterbium
" " " Dunkel- blau . . . . .	482	4304	G $\alpha$	wahrscheinlich neu
Halbe Linien im Grünblau (Mitte eines Paares) . .	545	3367	G $\beta$	Gadolinium oder Z $\beta$
Helle Linien im Grün . .	564	3144	G $\gamma$	wahrscheinlich neu
" " " Citron- gelb . . . . .	574	3035	G $\delta$	" " od. Z $\alpha$
Helle Linien im Gelb . .	597	2806	G $\epsilon$	" "
" " " Orange .	609	2693	S $\delta$	" "
" " " Roth . .	619	2611	G $\zeta$	" "
" " " Dunkel- roth . . . . .	647	2389	G $\eta$	" "

Nach Crookes besteht das Phosphoreszenzspektrum der *Erbia* aus vier grünen Banden ( $\lambda = 5564, 5450, 5318, 5197$ ), welche mit keiner aus dem Yttrium- oder Samarium-Spektrum coincidiren. — Eine aus den Samarskit-Erden erhaltene Fractionirung, deren Spektrum beschrieben wird, zeigte sich durch die spektroskopische Untersuchung als identisch mit der von Marignac<sup>1)</sup> dargestellten Erde Y $\alpha$ . Dagegen zeigte ein Vergleich mit einer Probe von S. L. Smith's Erde „Mosandra“<sup>2)</sup>, daß diese zusammengesetzt war, und Yttria enthielt. — Die Abhandlung über das *Samarium* ist ein Wiederabdruck der in den „Philosophical Transactions of the Royal Society“ veröffentlichten grundlegenden Arbeiten, deren Mannigfaltigkeit eine kurze Berichterstattung nicht zuläßt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 294 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 1574.

Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> veröffentlichte ferner mehrere Studien über die *Fluorescenz von Wismuth- und Manganverbindungen* unter dem Einfluß elektrischer Entladungen im Vacuum. Mangansulfat und Wismuthsulfat für sich allein geben kein Fluorescenzspectrum, wenn sie vorher bis zur Rothgluth erhitzt werden. Dagegen sind diese Verbindungen im Stande, die Fluorescenzerscheinungen anderer Substanzen, mit denen sie gemischt werden, wesentlich zu modificiren, respective lebhafte Fluorescenz hervorzurufen, auch wenn die beigemischten Substanzen für sich allein nicht fluoresciren. Bezüglich der vielfach variirten Beobachtungen mit den verschiedensten Verbindungen muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden, da allgemeinere Gesetzmäßigkeiten in den Fluorescenzspectren bis jetzt nicht hervorgetreten sind. (Vielleicht wird die Erforschung der Ursachen dieser Erscheinungen wichtig für die von Crookes und de Boisbaudran ausgebildete Methode der Spectralanalyse; A. E.)

E. Demarçay<sup>2)</sup> ist es gelungen, bei verschiedenen Fractionirungen von *Didym-* und *Samarium-Erden* die charakteristischen *Spectrallinien* zu trennen. Das Samarium soll zwei einfache Körper enthalten, einen, dem die Banden 407 und 400, einen anderen, der mit  $S_1$  bezeichnet wird und welchem die Banden 417 und 374 des von de Boisbaudran<sup>3)</sup> entdeckten Spectrums entsprechen. Im Spectrum des Didyms entdeckte Demarçay eine ziemlich schmale Bande, bei  $\lambda = 434$  ungefähr, von der vermuthet wird, daß sie einem neuen Element entspricht.

T. S. Humpidge<sup>4)</sup> bemerkte aus Anlaß der Beobachtung von Crookes über das Spectrum von Erbium, welches bei Beleuchtung mit Tageslicht oder elektrischem Licht auftritt, daß Er ebenfalls die *Spectra von Erbium und Didym* erhalten habe, wenn die festen Substanzen bestrahlt wurden.

W. N. Hartley<sup>5)</sup> constatirt dem gegenüber, daß ähnliche Beobachtungen auch schon früher gemacht worden sind.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 108, 468, 629, 1064. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1551. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 318; vergl. auch JB. f. 1879, 244. — <sup>4)</sup> Chem. News 53, 154 (Corresp.). — <sup>5)</sup> Chem. News 53, 179 (Corresp.).



Die Abhandlung von E. Mach und J. Arbes<sup>1)</sup> über *totale Reflexion und anomale Dispersion* ist auch in den Annalen der Physik erschienen<sup>2)</sup>.

Die Abhandlung von Fr. Stenger<sup>3)</sup> „Zur Kenntniss der *Fluorescenzerscheinungen*“ enthält eine kritische Erörterung der Untersuchungen, welche die Frage nach der Allgemeingültigkeit des Stokes'schen Gesetzes<sup>4)</sup> betreffen. Sowohl die Untersuchungsmethoden als auch die theoretischen Anschauungen der Beobachter werden besprochen.

H. Landolt<sup>5)</sup> findet, entgegen den Resultaten von A. Hessekiel<sup>6)</sup>, der ein *optisches Drehungsvermögen des Picolins* nachgewiesen zu haben glaubte, das Picolin inactiv.

A. Ladenburg<sup>7)</sup> folgert in einer Mittheilung über das *specifische Drehungsvermögen der Piperidinbasen* aus der Constitution des  $\alpha$ -Propylpiperidins, welches sich in zwei optisch active Isomere spalten liefs, dafs alle  $\alpha$ -Alkylderivate des Piperidins in ähnlicher Weise spaltbar sein müssen. Diese Ansicht wurde an dem  $\alpha$ -Pipecolin und an  $\alpha$ -Aethylpiperidin bestätigt, welche sich mit Hülfe ihrer rechtsweinsauren Salze in optisch active Körper spalten liefsen. Die specifischen Drehungsvermögen sind für  $\alpha$ -Pipecolin,  $C_6H_{13}N$ ,  $\alpha_D = 21,74^\circ$ ; für  $\alpha$ -Aethylpiperidin,  $C_7H_{15}N$ ,  $\alpha_D = 6,75^\circ$ . Aus  $\alpha$ -Isopropylpiperidin und  $\beta$ -Pipecolin gelang es nicht, optisch active Isomere zu gewinnen.

L. Bell<sup>8)</sup> unterwarf die *optischen Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure* einer eingehenden Prüfung, um die Ursachen für die Umkehrung der Rotationsrichtung, welche bei beiden Substanzen in derselben Weise bei niedriger Temperatur oder grosser Concentration der Lösung eintritt, aufzufinden. Beide Säuren verhalten sich analog, die optische Activität nimmt mit der Temperatur und der Verdünnung zu; bei niedrigen Tempe-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 304. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 346. — <sup>3)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 201. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 190 (Lubarsch), 191 (Lommel); f. 1883, 254 (Hagenbach); f. 1885, 333 ff. (Lommel, Wesendonck). — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 157. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 818. — <sup>7)</sup> Ber. 1886, 2584, 2975. — <sup>8)</sup> Ann. Chem. J. 7, 120 (1885); Chem. News 53, 294, 304; Monit. scientif. [3] 16, 1148.

raturen wird unter geeigneten Bedingungen die rechtsdrehende Weinsäure linksdrehend, die linksdrehende Aepfelsäure rechtsdrehend. Von beiden Säuren besteht eine *inactive* Modification, welche sich in zwei krystallographisch enantimorphe Formen mit gleichen optischen Eigenschaften im entgegengesetzten Sinne spalten läßt. Um die Umkehrung der Drehungsrichtung zu erklären, lassen sich vier Annahmen machen: 1) Configurationsänderung des Moleküls; 2) Hydratbildung oder Bildung einer chemischen Verbindung; 3) Auftreten von Krystalllagerungen; 4) Bildung *polymerer Moleküle*, deren Drehungsrichtung derjenigen der freien Moleküle entgegengesetzt ist. Die ersten drei Annahmen findet Bell mit den beobachteten Thatsachen nicht vereinbar. Dagegen soll die letzte Hypothese die Erscheinungen genügend erklären. Demzufolge würde sich in einer Lösung von *linksdrehender Aepfelsäure* mit abnehmender Temperatur eine wachsende Menge eines complicirteren rechtsdrehenden Polymers bilden, wodurch die Drehung erst vermindert und dann umgekehrt wird. Auch die unregelmäßige Dispersion und die partielle Achromatisation, welche die Aenderung der Drehung begleiten, würden hierdurch erklärt, indem die Constanten der Dispersionsformel sich ändern und ihr Zeichen wechseln. — Aus der Erscheinung, daß die Aenderungen der Rotation mit der Temperatur langsamer in verdünnten als in concentrirten Lösungen vor sich geht, ist zu schließen, daß in verdünnten Lösungen die Polymeren leichter zerfallen.

W. H. Perkin<sup>1)</sup> folgert aus dem Umstande, daß nach Seinen früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> das *molekulare Drehungsvermögen* von O und H<sub>2</sub> addirt eine kleinere Zahl ergiebt, als das molekulare Drehvermögen des *Wassers*, nämlich 0,645 bis 0,769 statt 1, die Möglichkeit durch Untersuchung der molekularen Drehung zu entscheiden, ob bei Mischungen von chemischen *Körpern* mit Wasser *Hydrate* oder Verbindungen entstehen. Im letzteren Falle würde die Drehung einfach der

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 203; Chem. Soc. J. 49, 777. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 305; f. 1885, 341.

Summe der Drehungen der Verbindung und des Wassers ( $= 1$ ) sein, im ersteren Falle wäre sie kleiner. Da vermuthet wurde, daß einige *Fettsäuren* mit Wasser trihydrische Alkohole bilden, wurden diese der Untersuchung unterworfen; wobei sich ergab, daß *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Propionsäure* sich mit dem Wasser mischen ohne Bildung neuer Verbindungen. Die Untersuchung der *Schwefelsäure* und ihrer Hydrate leitet Perkin zu dem Schlusse, daß die Schwefelsäure sich mit nur einem Molekül Wasser verbindet, und zwar zu  $(\text{HO})_4\text{SO}$ . — Zum Schluß macht Perkin einige Bemerkungen über die Bindung von *Krystallwasser*, die Er als eine physikalische betrachtet.

L. Sohncke<sup>1)</sup> theilt in einer Abhandlung über die *elektromagnetische Drehung natürlichen Lichts* eine Versuchsanordnung mit, welche gestattet, die Frage zu entscheiden, ob elektromagnetische Kräfte auf unpolarisirtes natürliches Licht in derselben Weise eine nachweisbare Wirkung ausüben, wie es bei polarisirtem Licht bekanntlich der Fall ist. Es soll versucht werden, die Grunderscheinungen, auf welchen der Versuch beruht, kurz zu charakterisiren. — Wenn von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgegangenes Licht durch zwei einander nahe parallele Spalten eines undurchsichtigen Schirmes geht, so besteht die hinter dem Schirm mit einer Lupe direct aufgefangene Interferenzerscheinung aus einer Reihe heller und dunkler Streifen. Die Mitte der Erscheinung wird von einem hellen Streifen gebildet, da die mit gleicher Phase in der Mitte zusammentreffenden Strahlen sich verstärken. Setzt man nun vor den einen Spalt eine rechtsdrehende Quarzplatte von solcher Dicke, daß sie die Polarisationssebene geradlinig polarisirten gelben Lichts um  $90^\circ$  drehen würde, vor den anderen Spalt eine linksdrehende Platte gleicher Dicke, so findet nach einer von Abbe gemachten Beobachtung auch jetzt bei natürlichem Licht Interferenz statt; da die Weglängen gleich, die Phasen der in der Mitte des Gesichtsfeldes zusammentreffenden Strahlen aber entgegengesetzt sind, wird die Mitte der Erscheinung von einem

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 203.

schwarzen Streifen eingenommen. — Bringt man einen Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, welcher die Polarisationssebene des mittleren Gelb um  $45^\circ$  nach rechts resp. links dreht, so vor die Spalten, dass die Grenzlinie der beiden Quarzhälften vor den Trennungstreifen der Spalten steht, so verschwinden die Interferenzstreifen und machen einer fast gleichförmigen Helligkeit Platz. Wenn nun eine elektromagnetische Drehung des natürlichen Lichts in wahrnehmbarer Stärke stattfände, so müsste die Interferenzerscheinung wieder auftreten, wenn die beiden Strahlenbündel durch gleiche Körper gingen, die sich in einem magnetischen Felde befanden. Dieser Schluss wurde vollkommen bestätigt, als in den Gang der Strahlenbündel zwei vollkommen gleiche parallelepipedische Glasstücke von reinem Bleisilicat (ohne Bor) eingeschaltet, mit Drahtspiralen von etwa 400 Windungen eines 2 mm dicken asphaltirten Kupferdrahtes umgeben und der Wirkung eines von einer Dynamomaschine gelieferten elektrischen Stromes von etwa 20 Ampères ausgesetzt wurden. Weitere Versuche zeigten, dass die elektromagnetische Drehung der Schwingungsrichtung im natürlichen Lichtstrahl in demselben Sinne erfolgt, in welchem der Strom das Glasstück umfließt.

Die Untersuchung von A. Kundt<sup>1)</sup> über die *elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes im Eisen* ist auch in den Annalen der Physik veröffentlicht worden, ebenso in den Archives des sciences physiques et naturelles<sup>2)</sup>.

Chauvin<sup>3)</sup> beobachtete eine *elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene* im isländischen *Kalkspath* (welcher bisher als inactiv gegolten hat) bei verschiedenen Stellungen des Krystalles mit Hülfe eines Halbschatten-Polarimeters.

W. Stscheglaïeff<sup>4)</sup> untersuchte, ob und in welcher Weise sich die *elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in Eisenchloridlösungen* mit der Intensität eines Magnetfeldes ändere. Die Resultate, welche sonstige allgemeine

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 344. — <sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 191; Arch. ph. nat. [3] 15, 64. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 972. — <sup>4)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 168.

Gesetzmäßigkeiten nicht erkennen lassen, beweisen, daß das Verdet'sche Gesetz von der Proportionalität zwischen der Drehung und der Intensität des Feldes nicht gültig ist für das Eisenchlorid.

L. Backelandt<sup>1)</sup> beobachtete, daß eine allmähliche *Oxydation* von concentrirten *Salzsäurelösungen* unter dem Einfluß des *Lichtes* vor sich geht, wenn die Flüssigkeit von der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen ist. Demnach wird empfohlen, die Lösungen im Dunkeln in ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. Auch gasförmige *Chlorwasserstoffsäure* scheidet bei Belichtung Chlor aus.

G. Dacomo<sup>2)</sup> theilte neue Versuche über die *Zersetzung des Jodoforms* unter der Einwirkung des *Lichtes* mit, welche Seine früher erhaltenen allgemeinen Resultate bestätigen<sup>3)</sup>.

A. Denaro<sup>4)</sup> hat eine von Grimaldi behauptete *Zersetzung der Kieselsäure durch Einwirkung des Lichtes* nicht bestätigt gefunden.

H. W. Vogel<sup>5)</sup> erörterte in einem Vortrage die *photometrischen Methoden* zur Messung der *chemischen Wirkung des Sonnenlichtes*.

Derselbe<sup>6)</sup> veröffentlichte einige Bemerkungen über die Geschichte und die Zukunft der *Photographie in natürlichen Farben*.

W. de W. Abney<sup>7)</sup> giebt in einer Mittheilung über die Wirkung verschiedener Theile des *Spectrums auf die Silbersalze* die Beschreibung einer eigenthümlichen Vertheilung der Lichtwirkung bei der Photographie des Spectrums auf Platten, die mit einem Gemisch von 6 Proc. *Silberjodid* und 94 Proc. *Silberbromid* präparirt wurden<sup>8)</sup>.

J. M. Eder<sup>9)</sup> theilte weitere Beobachtungen über die Wirkung verschiedener *Farbstoffe* auf das Verhalten des *Brom-*

---

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 194. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 247. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 348. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 328. — <sup>5)</sup> Chem. Centr. 1886, 785 (Ausz.). — <sup>6)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 130. — <sup>7)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 40, 251. — <sup>8)</sup> Vgl. JB. f. 1881, 1336. — <sup>9)</sup> Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] 92, 1346; 93, 4; Monatsh. Chem. 7, 1, 331.

*silbers* und *Chlorsilbers* gegen das *Sonnenspectrum* und spectro-  
skopische Messungen über den Zusammenhang der *Absorption*  
und *photographischen Sensibilisirung* mit. Die Richtung dieser  
Untersuchungen wurde früher besprochen<sup>1)</sup>; bezüglich der Details  
mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 349.

---

# Anorganische Chemie.

---

## Vorlesungsversuche.

W. Holtz<sup>1)</sup> besprach ausführlich die Anfertigung Breguet'scher *Spiralthermometer* für Vorlesungszwecke, besonders solcher, welche bei großer Empfindlichkeit zugleich auf Temperaturschwankungen möglichst unmittelbar reagiren und die man daher zweckmäfsig verwenden kann, um die Erzeugung der Compressionswärme und die Gesetze der *strahlenden Wärme* nachzuweisen. Die auf gleichem Princip construirten *Hygrometer* sind feine Messingspiralen, welche äufserlich eine fest anhaftende Leimschicht besitzen. Sie sind höchst empfindlich gegen die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit, wenn sie auch voraussichtlich bei extremen Feuchtigkeitsverhältnissen an Zuverlässigkeit verlieren.

Fr. C. G. Müller<sup>2)</sup> bedient sich für Vorlesungszwecke eines *Thermometers*, welches mit concentrirter, durch Zusatz von etwas Zucker schwarz gefärbter *Schwefelsäure* gefüllt ist. Die Schwefelsäure hat den Vorzug eines  $3\frac{1}{2}$  mal größeren Ausdehnungscoefficienten gegenüber dem Quecksilber und gestattet die Ablesung auf weite Entfernungen. Die Theilung ist auf einem im Winkel von  $120^\circ$  geknickten Cartonstreifen angebracht und von 10 zu  $10^\circ$  aufgetragen, die Felder für die Dekaden unmittelbar

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 561; Ausz. aus Mittheil. des naturwiss. Vereins von Neuvorpommern und Rügen, 17, 63. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2175.

über und unter  $0^\circ$ ,  $100^\circ$ ,  $200^\circ$  sind carminroth, die Felder bei  $50^\circ$  und  $150^\circ$  grün getuscht. — Derselbe beschreibt ferner ein *Vorlesungsgalvanometer*. Innerhalb des horizontal angeordneten Multipliers balancirt ein starker zusammengesetzter Magnet auf einer Schneide, und steht mit einem vorn vor dem Multiplier aufgestellten Aluminiumlineal in fester Verbindung. Dieser magnetische Wagebalken ist mit Schrauben zur Regulirung des Schwerpunkts versehen, und wird erst beim Gebrauch durch eine Arretirvorrichtung auf die Schneide gesetzt. Die Drehkraft des Stromes wird durch Wägung bestimmt, indem man durch Verschiebung von an beiden Enden befindlichen Reiterpaaren den magnetischen Wagebalken wieder in die Nulllage bringt. Die Reitergewichte werden mit Hülfe des Voltameters so abgeglichen, daß sie direct chemische Einheiten an der Scala zeigen. — Zur Demonstration der *constanten galvanischen Ketten* benutzt Er folgenden Apparat. Auf dem Boden eines Glascyinders von etwa 8 cm Durchmesser und 16 cm Höhe befindet sich eine runde Kupferplatte, mit welcher der durch eine Glasröhre isolirte Poldraht verbunden ist. Die Zinkplatte ist an einem dicken gefirniften Kupferdraht befestigt, welcher mit einiger Reibung durch den Deckel geht. In den Cylinder kommt verdünnte Schwefelsäure. Werden nun die Polklemmen mit einem Galvanometer verbunden, so functionirt das Element als ein sogenanntes unconstantes, und eine weithin sichtbare Wasserstoffentwicklung geht von der Kupferplatte aus. Nun bestreut man die Kupferplatte mittelst einer Trichterröhre mit gepulvertem Kupferoxyd. Sofort hört die Wasserstoffentwicklung auf und der Strom wird fast doppelt so stark, bis nach und nach das schwarze Kupferoxyd wieder zu rothem Kupfer wird. Durch Höher- und Niedrigerstellen der Zinkplatte kann man die Stromstärke im umgekehrten Verhältniß des Plattenabstandes verändern und dadurch das Ohm'sche Gesetz ersichtlich machen. An Stelle des Kupferoxyds kann auch eine Schicht concentrirter Kupferlösung auf die Platte gebracht und dadurch gleichfalls die Wasserstoffentwicklung beseitigt werden. Auch die Gesetze der Zink-Platinkette lassen sich in ähnlicher Weise ausgezeichnet demonstrieren.



Lord Rayleigh<sup>1)</sup> beschrieb einen *Vorlesungsversuch über Induction*. Dafs ein in den Schliessungskreis einer Maschine mit alternirenden Strömen eingeschalteter Elektromagnet den Strom viel stärker schwächt, als dem Widerstand der Drahtwindungen entspricht, ist bekannt. Zum Beweis hierfür wird in den Schliessungskreis einer Wechselstrommaschine, welcher einige Glühlampen enthält, die eine Windungsreihe einer doppelt gewundenen Spirale eingeschaltet. Beim Einsenken von Eisendrähten in letztere vermindert sich das Licht der Lampen, noch viel mehr, wenn die zweite Drahtwindung in sich geschlossen wird, was übrigens auch schon ohne Drahteinlage geschieht.

A. Winkelmann<sup>2)</sup> benutzte zu einem *Vorlesungsversuch über Gasdiffusion* die von Ihm beobachtete Thatsache, dafs, wenn man in einen mit Gas erfüllten Raum eine Flüssigkeit treten läfst, die Dämpfe der letzteren nicht sofort den ganzen Raum oberhalb des Quecksilbers ausfüllen, sondern dafs dies nur allmählich entsprechend dem Fortschritt der Diffusion der Dämpfe in die darüber befindliche Luft erfolgt. Mittelst dieses Vorgangs läfst sich nun sehr gut der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, z. B. in Luft und Wasserstoff, zeigen. Zu diesem Zwecke füllt man in zwei gleich lange Barometer-röhren Luft, resp. Wasserstoff, so dafs die Quecksilberkuppen in beiden gleich hoch stehen. Läßt man zuerst in die Luft enthaltende Röhre, darauf in die Wasserstoffröhre Aether in überschüssiger Menge eintreten, so sinkt das Quecksilber in der letzteren schneller und schon nach wenigen Minuten zeigen beide Röhren eine erhebliche Druckdifferenz; ein Beweis, dafs der Aetherdampf in Wasserstoff beträchtlich schneller diffundirt als in Luft.

M. Rosenfeld<sup>3)</sup> hat den von Ihm<sup>4)</sup> beschriebenen *Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure* dahin abgeändert, dafs das durch Condensation des zum Erhitzen des Apparates verwendeten Wasserdampfes entstehende Wasser nicht mehr mit der elektrolysirenden Flüssigkeit in Berührung kommen kann. In dem-

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 49; Ausz. aus Rep. Brit. Assoc. 1884, 632. —

<sup>2)</sup> Ann. Phys. [2] 27, 479. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1899. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 2006.

selben Apparate läßt sich auch eine gesättigte *Kochsalzlösung*, die gleichfalls gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ergiebt, der Elektrolyse unterwerfen. — Um die *Sublimation des Schwefels* und *Darstellung von Schwefelblumen* zu zeigen, erhitzt Er denselben im Kohlensäurestrom.

E. H. Keiser <sup>1)</sup> bediente sich, um die *volumetrische Zusammensetzung des Stickoxyds und Stickoxyduls* zu zeigen, des Verhaltens dieser Gase gegen glühendes Kupfer, welches ihnen den Sauerstoff vollständig zu entziehen vermag. Der Apparat besteht aus einer Gasbürette zum Ablesen der Volumina, welche mittelst einer Verbindungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, mit einer mit Wasser gefüllten Kugelbürette in Verbindung steht. Ist das Volumen der Stickoxyde abgelesen, so wird das Kupfer bis zur Rothgluth erhitzt, und das abgemessene Volumen durch Hochheben des Reservoirs über das erhitzte Kupfer in die Kugelbürette getrieben. Durch Niederlassen des Reservoirs tritt das jetzt nur noch aus Stickstoff bestehende Gas wieder in die Meßbürette zurück, dessen Volumen leicht abgelesen werden kann.

A. Valentini <sup>2)</sup> hat den von Ihm <sup>3)</sup> beschriebenen Vorlesungsapparat zur *Verbrennung von Ammoniak* durch Einschaltung eines mit Quecksilber abgeschlossenen Sicherheitsrohrs so modificirt, daß sich die Stärke des Ammoniakstromes reguliren läßt, und daß ein Zerbrechen des Apparates in Folge zu starken Druckes ausgeschlossen ist. Zur *Synthese des Ammoniaks* mittelst Elektrizität verwendet Er eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche. Durch den mittleren Tubulus geht eine kurz unter dem Korkstopfen abgeschnittene, rechtwinkelig gebogene Röhre, während die durch die beiden anderen Tubuli gehenden rechtwinkelig gebogenen Röhren bis auf den Boden der Flasche reichen. Das mittlere kurze Glasrohr ist mittelst eines Korkstopfens mit einem weiteren am entgegengesetzten Ende verjüngten und abwärts gebogenen Glasrohr in Verbindung gebracht, welches eine Platin-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 92; Chem. News 53, 269. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 399. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 812.

spirale enthält, deren beide Enden durch den Korkverschluss des weiteren Theils der Röhre hervorragen. Durch die beiden anderen bis auf den Boden der mit etwas Wasser gefüllten Flasche vorhandenen Röhren wird einerseits Wasserstoff und andererseits Stickoxyd eingeleitet und dann die Spirale durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Aus dem offenen Theil den die Spirale enthaltenden Rohres treten alsbald die Ammoniakdämpfe aus. — Um mittelst eines Gemisches von *Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf* eine dauernde *Lichtquelle* zu erhalten, bedient Er sich eines mit Fuß versehenen Cylinders, durch dessen Kork ein engerer, unten geschlossener, oben offener Cylinder bis auf das untere Drittel des ersteren hinabgeht. Die Oeffnung dieses zweiten Cylinders ist mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen versehen, durch welchen ein engeres, bis auf den Boden des Cylinders hinabreichendes, und ein weiteres, dicht unter dem Stopfen abgeschnittenes Glasrohr hindurchgeht. Man gießt nun in den inneren Cylinder 1 ccm Schwefelkohlenstoff und leitet durch die auf den Boden gehende Röhre Stickoxyd ein, während in den weiteren Cylinder etwas heißes Wasser gegossen wird. Aus der zweiten, oben mit einem Platinblech umwickelten Glasröhre entweicht dann das entzündliche Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickoxyd.

---

#### Allgemeines.

Ch. W. Duckworth<sup>1)</sup> führte an, daß die Chinesen schon vor Priestley Kenntniß von dem *Sauerstoff und der Zusammensetzung des Wassers* gehabt haben.

Nach W. A. Dixon<sup>2)</sup> ist der *Charakter einer Säure* bedingt durch das Vorhandensein von Oxyhydroxyl, OOH. Nur solche Verbindungen sind im Stande, mit den Alkalien neutral reagirende Salze zu geben. Die Phosphorsäure hat daher wahrscheinlich die

---

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 250 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 21, 127.

Constitution  $P(OH)_2OOH$ , die phosphorige Säure  $PH(OH)OOH$ , die unterphosphorige Säure  $PH_2OOH$ ; die Pyrophosphorsäure ist wahrscheinlich  $P(OOH)_2-P(OH)OOH$ . Die Schwefelsäure betrachtet Er als  $S(OOH)_2$ , die schweflige Säure  $S(OH)OOH$ , die unterschweflige Säure  $SHOOH$ . Die Salpetersäure, Metaphosphorsäure, Chlorsäure können entweder nach  $NO-OOH$ ,  $PO-OOH$ ,  $ClO-OOH$  oder nach  $NO_2-OH$ ,  $PO_2-OH$ ,  $ClO_2-OH$  zusammengesetzt sein. Für die Salpetersäure ist wegen des stark sauren Charakters die erstere, für die Chlorsäure die letztere Formel die wahrscheinlichere.

Nach K. Olszewski<sup>1)</sup> erstarrt der *flüssige Fluorwasserstoff* bei  $-102,5^\circ$  zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weiß und undurchsichtig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-92,3^\circ$ . Der gasförmige *Phosphorwasserstoff*,  $PH_3$ , verflüssigt sich erst bei einer Temperatur unter  $-85^\circ$ , und beginnt bei  $-133,5^\circ$  zu erstarren, wobei er sich in eine weiße krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche bei  $-132,5^\circ$  wieder zu schmelzen anfängt. — Der *Antimonwasserstoff*, welcher bekanntlich noch nicht rein erhalten worden ist, erstarrt beim Hindurchleiten durch eine in flüssiges Aethylen getauchte Glasröhre zu einer weißen Schneemasse, welche bei der Siedetemperatur des Aethylens ( $-102,5^\circ$ ) lange Zeit erhalten bleibt. Erhöht man jedoch die Temperatur durch Hinzugießen von Aether, so schmilzt derselbe allmählich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei erneuter Erniedrigung der Temperatur wieder zu einer durchsichtigen Eismasse erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen Antimonwasserstoffs liegt bei  $-91,5^\circ$ . Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt der flüssige Antimonwasserstoff allmählich eine dunklere Farbe an, und bald darauf bedecken sich die Wände mit einem schwarzen Metallspiegel und fast gleichzeitig wird auch der flüssige Theil schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur der Zersetzung läßt sich nicht genau bestimmen, sie scheint zwischen  $-65$  und  $-56^\circ$  zu liegen. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des Antimonwasser-

<sup>1)</sup> Monatsch. Chem. 7, 371.

stoffs schon bei einer sehr niederen Temperatur, und dieser Umstand erklärt auch, warum die bekannten Methoden zur Darstellung desselben stets eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff liefern. Wird die Temperatur des Aethylens durch Hinzugießen von Aether noch weiter gesteigert, so vergrößert sich der Spiegel, indessen verbleibt der Antimonwasserstoff noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen, wenn die Temperatur  $-18^{\circ}$  erreicht hat.

### Metalloide.

H. Schwarz<sup>1)</sup> empfahl zur bequemen *Darstellung von Wasserstoff*, Zinkstaub mit gesiebttem und bei  $100^{\circ}$  getrocknetem Kalkhydrat zu mengen und in einer Verbrennungsröhre fortschreitend mäßig zu erhitzen. Analog läßt sich durch Mengen des Zinkstaubs mit Calciumcarbonat (Kreide) und Erhitzen die nahezu theoretische Menge von *Kohlenoxyd* erhalten.

A. Bidet<sup>2)</sup> hat zur continuirlichen *Darstellung von Sauerstoff* mittelst Chlorkalk und Kobaltoxyd einen Apparat angegeben, dessen Details ohne Zeichnung nicht verständlich sind.

J. J. Thomson und R. Threlfall<sup>3)</sup> haben versucht, ob *Ozon* sich bildet, wenn Sauerstoff in ein starkes elektrisches Feld gebracht wird, das jedoch nicht stark genug ist, um Funken durch das Gas hindurchgehen zu lassen; allein Sie konnten unter diesen Umständen niemals das Auftreten von Ozon beobachten. Sie schlossen daraus, daß Ozon nur entsteht, wenn Funken durch den Sauerstoff hindurchgehen.

C. Wurster<sup>4)</sup> hat auf Grund vielfacher Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft neue Ansichten über die *Activirung des Sauerstoffs der Atmosphäre* und ihren Zusammenhang mit den *elektrischen Erscheinungen der Luft* und mit der *Entstehung der Gewitter* ausgesprochen: danach findet

1) Ber. 1886, 1140. — 2) Bull. soc. chim. [2] 45, 81. — 3) Lond. Roy. Soc. Proc. 40, 340. — 4) Ber. 1886, 3208.

eine Spaltung der Sauerstoffatome und eine Condensation derselben zu Ozon unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen statt. Bei klarem Himmel und Sonnenschein findet die Activirung auf der Erdoberfläche, auf der Ackerkrume überhaupt da statt, wo Licht, Oberfläche und Wasser zusammenwirken. Die Erdoberfläche wird deshalb bei heiterem Himmel durch den auf dem Erdboden gebildeten activen Sauerstoff negativ erscheinen, die Lufterlektricität die positive sein. Bei bedecktem Himmel findet die Activirung nur in den obersten Schichten der Wölken statt. Gewitterwolken werden sich nur dann bilden können, wenn die Condensation des Wasserdampfes, die Bildung der Wolke, von den obersten Luftschichten her erfolgt, so daß immer neue Nebelschichten mit den Sonnenstrahlen in Berührung kommen, und durch das gebildete Ozon die Wolke stark negativ elektrisch geladen wird. Die elektrischen Erscheinungen entstehen durch die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, die elektrische Ladung der Luft und der Wolken ist die Folge der in chemische Energie umgesetzten Lichtstrahlen; die Elektricität ist nicht die Ursache der Ozonbildung, sondern es erscheint bei der Zersetzung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff ein Theil der chemischen Energie des Ozons in Form von elektrischer Spannung.

J. W. Mallet<sup>1)</sup> beobachtete, daß *Eis*, welches sich in einem kalten Winter aus einem mit Kohlensäure unter Druck gesättigten Wasser gebildet hatte, beim Aufthauen unter lebhaftem Geräusch in kleine haselnußgroße Stücke zersprang. Das Eis war weiß und durchsichtig, aber mit vielen kleinen glasartigen Streifen durchsetzt. Es enthielt eine Menge gleichmäßig vertheilter kleiner Bläschen von Kohlensäure unter starkem Druck, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Druck bei der niederen Temperatur genügte, um die Kohlensäure zu verflüssigen. In Folge der Expansion des Gases in dem warmen Raume trat das Zerspringen in die kleinen Stücke ein.

M. Traube<sup>2)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Versuche über das *Wasserstoffhyperoxyd* aufs Neue eine Reihe von Thatsachen

1) Am. Chem. J. 7, 428. — 2) Ber. 1886, 1111. — 3) JB. f. 1885, 364 ff.; f. 1883, 265; f. 1882, 265.

zusammengestellt, welche ergeben, daß die Sauerstoffatome den Wasserstoff lediglich zu Wasser oxydiren, und daß ausschließlich die Sauerstoffmoleküle es sind, welche die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bewirken. Er erklärt diese Thatsachen dadurch, daß entsprechend der von Kekulé aufgestellten Hypothese das Wasserstoffhyperoxyd eine *Molekülverbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff* sei. Er nimmt an, das Sauerstoffmolekül besitze zwei Valenzen, welche ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome, dem Molekül selbst eigen seien. Die Wasserstoffatome sind nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden, daher ihre energische Reduktionskraft; andererseits ist aber auch der Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome in Folge der concurrirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen gelockert; daher die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Daß das Sauerstoffmolekül als solches im Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, geht daraus hervor, daß Oxydationsmittel Mangan-, Bleihyperoxyd, Chlor etc., inactiven Sauerstoff in Freiheit setzen.

Aehnliche *Sauerstoffmolekülverbindungen* nimmt Derselbe <sup>1)</sup> auch bei denjenigen *Hyperoxyden* an, welche durch verdünnte Säuren in Wasserstoffhyperoxyd übergehen, wie die Hyperoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks, Cadmiums, Kupfers, Didyms. Diese Hyperoxyde unterscheiden sich wesentlich von denen des Mangans, Blei's, Silbers, Kobalts, Nickels, Wismuths, Thalliums, welche sämmtlich am positiven Pol entstehen. Er schlägt für die ersteren den Namen *Holoxyste* (von ὅλος, ganz) vor, während der Name Hyperoxyde den letzteren, die atomistischen Sauerstoff enthalten, bleiben mag. Alle Holoxyste müssen naturgemäfs eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Zu den Holoxysten ist auch die Verbindung  $\text{TiO}_2\text{F}_2$  <sup>2)</sup> zu rechnen. Das *Ozon* ist die Verbindung eines Atoms mit einem Molekül Sauerstoff. Zu den Holoxysten gehören ferner die Verbindungen von Alkoholen, ätherischen Oelen etc. mit Sauerstoff, das Acetylhyperoxyd, das Oxyhämoglobin u. a.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1115. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 548; f. 1883, 405 u. ff.



S. Kappel<sup>1)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>2)</sup> Versuche über die Bildung von *Wasserstoffhyperoxyd*, *Ozon* und *salpetriger Säure* beim Ueberleiten von Luft über Kupfer und Ammoniak noch andere Metalle, wie Magnesium, Aluminium und Zinn, in Berührung mit Ammoniak oder Alkalien der längeren Einwirkung eines gereinigten und getrockneten Luftstromes ausgesetzt und nachgewiesen, daß beim Magnesium in Berührung mit Kalihydrat sich salpetrige Säure, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gebildet hatte, daß in Berührung des Magnesiums mit Ammoniak die Abscheidung von Magnesiumnitrit noch rascher stattfand. Merkwürdig ist ferner die Thatsache, daß der angewandte Magnesiumdraht sich mit einer schwarzen Kruste überzog, welche wahrscheinlich aus *Magnesiumsuboxyd* bestand, und sein Auftreten einem reducirenden Agens, wie Wasserstoffhyperoxyd, verdankt. Während beim Magnesium erst in der Wärme die Reaction eintritt, findet bei Anwendung von Aluminium dieselbe schon in der Kälte statt. Bei Zinn ist die Einwirkung eine langsame und erst in gelinder Wärme vor sich gehende. Salpetrige Säure konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen konnte der directe Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds leicht erbracht werden. Er schließt daraus, daß Magnesium und Aluminium Nitrificationen bedingen, daß Ozon im Statu nascendi den Luftstickstoff zu Salpetersäure und salpetriger Säure, sowie das Wasser theilweise in Wasserstoffhyperoxyd zu verwandeln vermag; daß die meisten Metalle in Berührung mit den Hydrobasen und Luft Nitrit- und Nitratbildung verursachen können, und daß unter geeigneten Umständen neben Salpetersäure und salpetriger Säure auch gleichzeitig Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gebildet werde.

A. Gorgeu<sup>3)</sup> hat die Wirkung der Luft, der Kieselsäure und des Thons auf die Haloidsalze der Alkalien näher untersucht und darauf ein neues Verfahren zur *Darstellung der Salzsäure, des Chlors und Jods* gegründet. Im trockenen Luftstrom zur Kirschrothgluth erhitzt, verlieren die alkalischen Chloride und

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 897. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 222. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1164.



Bromide sehr wenig an Gewicht (während 30 Minuten  $\frac{1}{1000}$ ). Etwa sechsmal gröfser ist der Gewichtsverlust beim Jodkalium, und noch stärker beim Jodnatrium. Bei Gegenwart von feuchter Luft beträgt der Verlust bei den Chloriden und Bromiden  $\frac{3}{1000}$  bis  $\frac{6}{1000}$ , bei Jodkalium  $\frac{15}{1000}$  bis  $\frac{20}{1000}$  und bei Jodnatrium  $\frac{30}{1000}$  bis  $\frac{70}{1000}$ . Calcinirte Kieselsäure, Sand, wirkt kaum auf die geschmolzenen Chloride bei Rothgluth ein, sehr schwierig im Wasserdampf. Die Wirkung des gebrannten Thons ist viel stärker. Die wasserhaltige Kieselsäure wirkt bei Gegenwart von Wasserdampf besser als die wasserfreie, aber immer noch sehr langsam. Der wasserhaltige Thon zersetzt dagegen einen grofsen Theil des Chlorids. Die Bromide, besonders das Bromnatrium, sind etwas empfindlicher gegen die Einwirkung der Kieselsäure und des Thons. Die Jodüre, und namentlich das Jodnatrium, erleiden eine noch viel raschere Zersetzung. Er ist der Ansicht, dafs diese Zersetzung bei den Eruptionen der *Vulcane* eine Rolle spielt, und dafs der Alkaligehalt der *Laven* auf eine derartige Wirkung des Thons auf die Chloralkalimetalle zurückzuführen ist. Auch die Abwesenheit der Jodalkalien und des Chlormagnesiums in solchen Steinsalzablagerungen, welche in Folge vulcanischer Eruptionen entstanden sind, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs in einem Gemenge solcher Halogenüre die Jodverbindung und das Chlormagnesium zuerst die oben erwähnte Zersetzung erfahren. Er hat ferner versucht, dieses Verhalten des Thons dem Kochsalz gegenüber zu einer Methode der *Darstellung der Salzsäure und des Chlors* im Grofsen zu gestalten. Es ergiebt sich aus Seinen Versuchen, dafs man zur Bereitung von Salzsäure den Thon sorgfältig mit derjenigen Menge Kochsalz zu mischen hat, welche durch ihn zersetzt werden kann, und welche bei einem Thonerdegehalt von 33 Proc. (auf wasserfreien Thon berechnet), 22 Proc. des Thons, abzüglich seines Wassergehaltes, beträgt. Man erhitzt hierauf zur Kirschrothgluth und leitet während  $\frac{3}{4}$  Stunden einen Strom von Wasserdampf hindurch. Nach dieser Zeit findet man 97 Proc. der theoretischen Menge der Salzsäure abgeschieden. Ungeachtet der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Reaction vollzieht, betragen die Gestehungskosten doch

mehr, als die des gewöhnlichen Verfahrens. Um *Chlor* darzustellen, muß der Thon vorher soweit calcinirt werden, daß noch 1 Proc. Wasser zurückbleibt. Das Erhitzen des Gemenges muß zwei Stunden dauern und bis zur hellen Kirschrothgluth gesteigert werden. Bei Anwendung von 31 Thln. Chlornatrium und 79 Thln. Thon mit einem Thonerdegehalt von 33 Proc. erhält man etwa 25 bis 30 Thle. Chlor statt 61 Thle. welche in dem Kochsalz enthalten sind. Die eisernen oder thönernen Apparate müssen vorher mit einem passenden Ueberzug versehen sein. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß dieses neue Verfahren eine industrielle Bedeutung gewinnt. Die *Darstellung des Jods* mittelst Kaolin ist sehr leicht. Sie erfordert nur dunkle Rothgluth und kann in einem gewöhnlichen Luftstrome bewirkt werden.

L. Boltzmann<sup>1)</sup> giebt eine allgemeinere und einfachere Behandlung der von Pebal<sup>2)</sup> bei Seiner Untersuchung des *Euchlorins* verwendeten unbestimmten Gleichungen, worauf hier verwiesen wird.

J. D. van der Plaats<sup>3)</sup> hat nach dem Verfahren von Stas durch Destillation von Brom über Bromkalium und dichtem Zinkoxyd *reines Brom* dargestellt, und damit einige physikalische Eigenschaften desselben festgestellt. Den Siedepunkt fand Er bei 63,05° bei 760 mm, den Schmelzpunkt bei — 7,3°. Das erstarrte Brom besitzt eine graue graphitähnliche, das flüssige Brom bei 0° eine fast schwarze Farbe. Das specifische Gewicht bei 0° ist 3,1875 (Wasser von 4° = 1). Die aus diesem Brom dargestellte Bromwasserstoffsäure war vollkommen farblos, färbte sich auch im directen Licht nicht und gab keine reciproke Fällung nach der Behandlung mit einem gleichen Mol.-Gewicht Silbernitrat.

Berthelot<sup>4)</sup> hat Seine<sup>5)</sup> Untersuchungen über die Verbindung des *Broms mit Chlorwasserstoff* und concentrirten Lösungen der Chloride zu Perbromiden ausführlicher veröffentlicht.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 121. — <sup>2)</sup> JB. f. 1875, 166. — <sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 34. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 100, 761; Ann. chim. phys. [6] 7, 410. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 203.

H. Basset und E. Fielding<sup>1)</sup> haben die Reaction des *Unterchlorigsäureanhydrids*, das Sie entweder gasförmig oder in einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff anwandten, auf *Jodtrichlorid* näher untersucht und constatirt, daß dieselbe in einer durch die Gleichung  $2\text{JCl}_3 + 5\text{Cl}_2\text{O} = \text{J}_2\text{O}_5 + 8\text{Cl}_2$  ausgedrückten Weise verläuft.

C. W. Blomstrand<sup>2)</sup> hat eine ausführliche theoretische Abhandlung über die *Sauerstoffsäuren des Jods* veröffentlicht, worin Er die Siebenatomigkeit des Jods und die Annahme eines fünfatomigen Radicals  $\text{JO}$  in der Ueberjodsäure vertritt.

R. Wagner<sup>3)</sup> machte über die Verbindungen von Schwermetallfluoriden mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums Mittheilung. Die *Doppelsalze des Zinnfluorürs* erhielt Er dadurch, daß er Zinnoxidulhydrat im frisch gefällten Zustande in saure Ammonium-, Kalium- oder Natriumfluoridlösung eintrug. Es bildeten sich so die schön krystallisirenden Salze: das *Ammoniumsalz*,  $\text{SnF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das *Kaliumsalz*,  $3\text{SnF}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und das *Natriumsalz*,  $3\text{SnF}_2 \cdot 2\text{NaF}$ . Von den *Doppelverbindungen des Chromsesquifluorids* vermochte Er die Salze  $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{F}$ ;  $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{NaF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Mischen der Lösungen von Chromsesquifluorid und der entsprechenden Alkalifluoride darzustellen. Ein zweites *Ammoniumsalz*,  $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in smaragdgrünen Octaëdern bildete sich beim Einleiten von Ammoniak in eine wässrige Chromfluoridlösung, Ausschütteln mit absolutem Alkohol und Lösen der ausgeschüttelten Masse in wässriger Flusssäure. Das *Kalium- und Natriumsalz des Zinkfluorids*, durch Mischen der entsprechenden Lösungen erhalten, haben die Zusammensetzung  $\text{ZnF}_2 \cdot \text{KF}$  und  $\text{ZnF}_2 \cdot \text{NaF}$ . Ein *Ammoniumsalz* läßt sich nur durch Eintragen von Zinkhydroxyd in eine Lösung von Fluorammonium in Ammoniak bis zur Sättigung in wasserhellen, eigenthümlich gestreiften Krystallen,  $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten. — Das schon von Marignac<sup>4)</sup> erwähnte *Eisenammoniumfluorid*,  $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{F}$ , erhielt Er durch unvollständiges Neutralisiren einer flusssauren

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 205. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 433. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 896. — <sup>4)</sup> JB. f. 1860, 99.

Lösung von Eisenfluorür (?) mit Ammoniak und Eindampfen. Das *Kalium-* und *Natriumdoppelsalz des Eisenfluorids*,  $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{KF}$  und  $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$ , wurden durch Mischen der Lösungen von Eisenfluorid mit Kalium- resp. Natriumfluorid als weiße Salze gewonnen. Ein *Doppelsalz des Eisenfluorürs mit Fluorammonium* erhielt Er in zwei Verbindungsverhältnissen, als grünes Salz von octaëdrischem Habitus,  $\text{FeF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und als braun-gefärbtes der Formel  $\text{FeF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ . Beide entstehen beim Einleiten von Ammoniak in eine Eisenfluorürlösung. Das grüne Salz bildet sich zuerst, und verwandelt sich durch längeres Einleiten in das braune. Das *Kaliumsalz*,  $\text{FeF}_2 \cdot \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht als schön fleischfarbene Verbindung durch Mischen von Kaliumfluorid mit Eisenvitriol. Ein *Eisennatriumdoppelsalz* scheint nicht zu bestehen. Verbindungen des *Kobaltfluorürs* und *Nickelfluorürs* mit den Alkalifluoriden werden durch Mischen der entsprechenden Lösungen als rosagefärbte *Kobaltdoppelsalze*,  $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoF}_2 \cdot \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoF}_2 \cdot \text{NaF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und schwefelgelb resp. blafsgrün gefärbte *Nickeldoppelsalze*,  $\text{NiF}_2 \cdot \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiF}_2 \cdot \text{NaF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten.

P. Spica<sup>1)</sup> erhielt durch Versetzen von *Calciumpolysulfuret* mit Salzsäure einen weißlichen Niederschlag, der sich in Aether zu lösen schien. Dabei setzten sich flache Prismen ab, welche an der Luft opak wurden und aus zahlreichen aneinander geschlossenen Pyramiden zusammengesetzt erschienen. Dieselben haben den Schmelzpunkt  $119^\circ$ , sind löslich in Schwefelkohlenstoff und bestehen nach den Resultaten von Maquenne<sup>2)</sup> trotz der prismatischen Form aus *rhombischem Schwefel*.

D. Gernez<sup>3)</sup> hat Seine<sup>4)</sup> Untersuchungen über die Phänomene der *krystallinischen Ueberschmelzung des Schwefels* und über die Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in octaëdrischen ausführlicher mitgeteilt.

A. G. Bloxam<sup>5)</sup> machte auf die *Löslichkeit des Schwefels in Alkohol* aufmerksam, was bei der Anwendung von Kautschukstopfen zu berücksichtigen ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 409. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 336. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 233. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 382. — <sup>5)</sup> Chem. News 53, 181.

G. Sisson<sup>1)</sup> empfahl das von Divers<sup>2)</sup> vorgeschlagene *Magnesiumsulphhydrat*, das man zweckmässig durch doppelte Umsetzung von Calciumsulphhydrat und Magnesiumsulfat oder -chlorid erhält, zur *Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff*<sup>3)</sup>.

W. Spring und E. Bourgeois<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, dass die *Bildung der Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure* aus schwefliger Säure und *Manganhyperoxyd* abhängig ist von der feinen Zertheilung des angewandten Manganhyperoxyds und von der Temperatur. Während bei Anwendung von gesiebttem Braunstein die entstandene Schwefelsäure nur 60,9 Proc. der gebildeten Dithionsäure betrug, stieg sie bei sehr fein gepulvertem Pyrolusit auf 80,0 Proc. und bei Manganhyperoxyd, welches durch Oxydation des Manganhydroxyduls mittelst Chlor erhalten wurde, auf 120 Proc. Bei feuchtem, sehr fein vertheiltem, durch Reduction von Kaliumpermanganat erhaltenen Manganhyperoxyd wurden sogar gegen 900 Proc. Schwefelsäure erhalten. Bei niedriger Temperatur wird weniger Schwefelsäure gebildet als bei höherer. Zwischen 0 und 8° betrug die Schwefelsäure nur 42,9 Proc. von der Menge der Dithionsäure, bei 20 bis 23° stieg die Schwefelsäure auf 61,0 Proc. und bei 86 bis 88° betrug sie 322,6 Proc. Die Bildung der Schwefelsäure wird ferner verringert, wenn man eine Lösung von schwefliger Säure, bezw. Natriumdisulfit verwendet. Sie erklären diese Thatsachen durch die Annahme, dass die Wirkung des Manganhyperoxyds auf das Schwefligsäurehydrat eine andere ist, als auf das Schwefligsäureanhydrid. Im ersteren Falle geht die Reaction nach der Gleichung  $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{MnO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , im letzteren Falle dagegen nach  $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$  von statten. Alle Umstände, welche die Bildung des Hydrats der schwefligen Säure beeinträchtigen, tragen zur Vermehrung der Schwefelsäure bei.

Nach Th. Salzer<sup>4)</sup> kann die *Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung durch Säuren* mehr oder weniger vollständig verhindert werden, wenn man eine sehr geringe Menge arsenigsauren Kalis (auf

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 5, 210. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 338. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 151. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1696.

400 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und dann Salzsäure im Ueberschuß hinzufügt. Die Flüssigkeit wird dann nur noch schwach getrübt, riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich wie eine Auflösung von Pentathionsäure, welche etwas schweflige Säure enthält. Diese neue Bildung der *Pentathionsäure*, welche nach der Gleichung  $5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  vor sich geht, dürfte ein Material liefern, das zur Entscheidung der Frage, ob die Pentathionsäure als eigene Oxydationsstufe<sup>1)</sup> zu betrachten sei, geeigneter ist, als das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure gewonnene.

W. Spring und A. Lecrenier<sup>2)</sup> haben versucht, durch Einwirkung von *schwefligsaurem Kali* auf die *Halogenverbindungen des Schwefels* die Constitution der letzteren, bezw. die Menge der nicht in chemische Verbindung getretenen Elemente zu bestimmen. Sind  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{SCl}_2$  wirkliche chemische Verbindungen, so muß die Einwirkung entsprechend den Gleichungen  $\text{SCl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  unter Bildung von Tri- und Tetrathionat erfolgen. Ist dagegen das Chlor nicht verbunden, so wird die Reaction nach der Gleichung  $\text{S} + \text{Cl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$  vor sich gehen, d. h. es werden ebenso viele Moleküle Kaliumsulfat gebildet, als freie Chlormoleküle vorhanden sind. Ganz analog werden sich auch die Brom- und Jodverbindungen des Schwefels verhalten. Untersucht wurden die Verbindungen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_3\text{Cl}_4$ ,  $\text{SCl}_2$ ;  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{S}_3\text{Br}_4$ ,  $\text{SBr}_2$ ;  $\text{S}_2\text{J}_2$ ,  $\text{S}_3\text{J}_4$ ,  $\text{SJ}_2$ . Es zeigte sich, daß in allen Fällen Kaliumsulfat gebildet wurde, und daß sich somit keine dieser Substanzen als eine vollkommene chemische Verbindung betrachten läßt. Selbst das *Schwefelchlorür*,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , welches einen constanten Siedepunkt besitzt, enthält eine beträchtliche Menge seiner Bestandtheile im freien Zustande. Aus der Menge der Schwefelsäure berechnet

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 163; f. 1882, 231. Vergl. auch Lewes, JB. f. 1881, 168; f. 1882, 231; Curtius, JB. f. 1881, 169; Smith u. Takamatsu, JB. f. 1880, 259; f. 1881, 163; f. 1882, 231; Shaw, JB. f. 1883, 290. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 867.

sich für die untersuchten Verbindungen folgender Procentgehalt ihrer noch im freien Zustande befindlichen Elemente:

$S_2Cl_2$	enthält noch	6,82;	$S_3Cl_4$	—	8,45;	$SCl_2$	—	9,45	Proc.
$S_2Br_2$	"	"	27,11;	$S_3Br_4$	—	29,06;	$SBr_2$	—	38,40
$S_2J_2$	"	"	90,12;	$S_3J_4$	—	88,89;	$SJ_2$	—	89,97

Aus dieser Tabelle ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: 1) Für die Chlorüre und Bromüre des Schwefels ist die Menge freien Chlors oder Broms um so gröfser, je mehr sich die Zusammensetzung der Substanz von  $S_2Cl_2$  oder  $S_2Br_2$  entfernt. Der Grund liegt in einer wirklichen *Dissociation* dieser Verbindungen. Für die Jodderivate läfst sich ein derartiger Unterschied nicht constatiren. Aus dem Verhältnifs der in den Körpern  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$ ,  $S_2J_2$  in Verbindung getretenen Elemente  $93,18 : 72,89 : 9,88 = 9,43 : 7,37 : 1$  läfst sich vielleicht folgern, dafs die Affinität des *Chlors* zum *Schwefel* 9,43 mal gröfser ist als die des *Jods*, und die des *Broms* 7,37 mal gröfser als die des *Jods*. Bringt man die hier erwähnten Thatsachen mit anderen bekannten in Beziehung, welche nachweisen, dafs die Zersetzung des Schwefeljodürs vollständig stattfindet, wenn in Folge der Verdampfung die Tension des Jods sich continuirlich vermindert, so gelangt man nothwendig zu dem Schluss, dafs die untersuchten Halogenverbindungen des Schwefels auf keine Weise den Legirungen an die Seite gestellt werden können, sondern sie lassen sich eher vergleichen mit den Hydraten des Chlors oder der Ammoniakverbindung des Chlorsilbers etc.

E. 'Divers<sup>1)</sup> bemerkte bezüglich der Constitution des *Schwefeltrioxyds*, welches Er als Sulfurylsulfat aufgefaßt hatte, dafs diese Annahme durch eine von Odling und Abel mittelst Sulfurylbromid und Silbersulfat  $[SO_2Br_2 + Ag_2SO_4 = (SO_2)SO_4 + 2AgBr]$  ausgeführte Synthese desselben eine weitere Stütze erhält. Durch die Bezeichnung Sulfurylsulfat soll übrigens kein Unterschied zwischen den beiden Schwefelatomen aufgestellt werden, indem die Constitution durch die Formel  $SO_2 = O_2 = SO_2$  wiedergegeben werden mufs.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 584.



E. Aston und Sp. U. Pickering<sup>1)</sup> haben die früher von Vohl<sup>2)</sup> dargestellten *mehrfachen Doppelsalze der Schwefelsäure* untersucht, kamen aber zu einem ganz anderen Resultat. Die Zusammensetzung der erhaltenen Salze entsprach niemals den theoretischen Zahlen, so daß keines derselben als eine wohl definirte Verbindung angesprochen werden kann. Die zur Darstellung dieser mehrfachen Doppelsalze angewandten Methoden bestanden erstens im Vermischen der kalt gesättigten Lösungen der constituirenden Salze, und Untersuchung der beim einfachen Stehen ohne Verdunstung abgeschiedenen Krystalle, zweitens im Abkühlen der heiß gesättigten Lösungen und drittens im freiwilligen Verdunsten der Lösungen. Untersucht wurden die Salze: *Kalium-Kupfer-Magnesiumsulfat*; *Kalium-Kupfer-Kobaltsulfat*; *Kalium-Kobalt-Magnesiumsulfat*, welchen nach Vohl<sup>2)</sup> die allgemeine Formel  $\overset{||}{\text{R}}\text{SO}_4 \cdot \overset{||}{\text{R}}\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zukommen soll. Das Resultat war, daß mehrfache Doppelsalze von dieser Zusammensetzung gar nicht existiren, sondern daß das Verhältniß der einzelnen Salze stets ein wechselndes ist. Sie constatirten ferner noch, daß auch Doppelsalze zwischen Kupfer- und Magnesiumsulfat schwierig in constanten Verhältnissen zu erhalten sind, und daß die Zusammensetzung nach der Menge des angewandten Sulfats wechselt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit einer von Thomson<sup>3)</sup> am *Kalium-Kobalt-Nickelsulfat* ausgeführten Untersuchung, aus welcher gleichfalls hervorgeht, daß bei der successiven Krystallisation sich Salze von verschiedener Zusammensetzung absetzen, und daß keines derselben auch nur annähernd mit der von Vohl gegebenen Formel übereinstimmt.

Athanasesco<sup>4)</sup> hat durch Erhitzen der neutralen Sulfate mit viel Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur *krystallisirte basische Sulfate* dargestellt. Erhitzt man 3 Thle. Cadmium- oder Zinksulfat mit 100 Thln. Wasser auf 200 bis 250°, so erhält man Salze von der Formel  $\text{SO}_4 (\text{CdOH})_2$  und  $\text{SO}_4 (\text{ZnOH})_2$  in kleinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln,

1) Chem. Soc. J. 49, 123. — 2) JB. f. 1855, 310; f. 1856, 293. — 3) Brit. Assoc. Rep. 1877, 209. — 4) Compt. rend. 103, 271.



welche nach ihren optischen Eigenschaften beim *Zinksalz* dem rhombischen, beim *Cadmiumsalz* dem monoklinen oder triklinen System angehören. Erhitzt man eine 25procentige Zinksulfatlösung, welcher man etwas Zinkoxyd zugesetzt hat, nur auf 160°, so erhält man ein *vierbasisches Salz*,  $\text{SO}_3 \cdot 4 \text{ZnO} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , in schönen hexagonalen Blättchen. Beim Erhitzen einer 3procentigen *Aluminiumsulfatlösung* auf 250°, und einer 25procentigen *Ferrisulfatlösung* auf 150° erhielt Er die *basischen Salze*  $4 \text{SO}_3 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $4 \text{SO}_3 \cdot 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in kleinen durchsichtigen Rhomboedern. Beim Erhitzen einer 3- bis 4procentigen Ferrisulfatlösung erhielt Er das *basische Ferrisulfat*  $\text{SO}_3 \cdot 10 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Form eines dunkelbraunen krystallinischen Pulvers. Zwei *basische Uranylsulfate*,  $\text{SO}_3 \cdot 3 \text{U}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3 \cdot 4 \text{U}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , erhält man beim Erhitzen einer 3- bzw. 15procentigen Uranylsulfatlösung. Das erstere ist ein citrongelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, das letztere bildet schmutziggelbe, verfilzte Krystallkrusten, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Für die Darstellung *basischer Sulfate des Nickels, Kobalts, Quecksilbers und Wismuths* mußte das Verfahren etwas modificirt werden. Beim Nickel- und Kobaltsalz läßt man das neutrale Sulfat mit  $\frac{1}{3}$  Carbonat des gleichen Metalls oder mit Baryumcarbonat sechs bis acht Stunden lang kochen, filtrirt und erhitzt das Filtrat in zugeschmolzenen Röhren, gegen 230 bis 240° beim Nickel, gegen 200° beim Kobalt. Man erhält so das *basische Nickelsulfat*,  $5 \text{SO}_3 \cdot 6 \text{NiO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , als hellgrünes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das *basische Kobaltsulfat*,  $\text{SO}_3 \cdot 6 \text{CoO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , als undeutlich krystallinisches, blaugrünes Pulver. Zur Darstellung von *basischem Quecksilber- und Wismuthsulfat* erhitzt man eine Lösung von reinem Natriumsulfat mit dem entsprechenden Metallnitrat, wodurch man ein in kleinen, durchsichtigen, gelben Rhomboedern krystallisirendes *basisches Quecksilbersulfat*,  $\text{SO}_3 \cdot 4 \text{HgO}$ , und ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes weißes Pulver des *basischen Wismuthsulfats*,  $2 \text{SO}_3 \cdot 3 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , erhält.

R. Weber<sup>1)</sup> hat im Anschluß an frühere<sup>2)</sup> Untersuchungen die Verbindungen von *seleniger und arseniger Säure mit Schwefel-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3185. — <sup>2)</sup> JB. f. 1864, 157; f. 1871, 220.

*säureanhydrid* näher untersucht. Trockene selenige Säure verbindet sich leicht mit Schwefelsäureanhydrid, wenn die beiden Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einander erwärmt werden. Der Ueberschuß des Anhydrids läßt sich durch gelindes, vorsichtiges Erwärmen leicht abdestilliren. Die erhaltene Verbindung  $\text{SeO}_2 \cdot \text{SO}_3$  ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle. Durch Erhitzen auf  $100^\circ$  wird sie zersetzt, ebenso durch Wasser unter heftiger Reaction. Auf ähnliche Weise lassen sich auch zwei Verbindungen des *Schwefelsäureanhydrids* mit *arseniger Säure* erhalten. Erhitzt man nur auf  $60^\circ$ , so entsteht eine Verbindung  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$ , die beim Erhitzen auf  $100^\circ$  in die Verbindung  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  übergeht. — Das reine *Schwefelsäureanhydrid*, das Er früher <sup>1)</sup> durch wiederholte sorgfältige Destillationen im Schenkelrohr dargestellt hatte, läßt sich einfacher durch Destillation des Anhydrids über Phosphorsäureanhydrid in einem geeigneten Apparat erhalten. Man erhält so das reine, bei  $15^\circ$  erstarrende Anhydrid, das keine Neigung zeigt, sich in feste, weißse, unschmelzbare Massen zu verwandeln, sondern wieder zu einer vollkommen wasserklaren Flüssigkeit aufthaut. Bei diesen Versuchen gelang es Ihm auch, eine gut krystallisirende Verbindung des *Schwefelsäureanhydrids* mit *Phosphorsäureanhydrid*,  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3$ , zu erhalten.

E. Divers <sup>2)</sup> wies bezüglich der von Schulze <sup>3)</sup> über die Ausfällung des *Selens* durch schweflige Säure gemachten Beobachtungen auf Seine <sup>4)</sup> denselben Gegenstand behandelnde Arbeit über Trennung von Selen und Tellur hin.

Ch. Fabre <sup>5)</sup> hat durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf concentrirte Lösungen der Alkalien *krystallisirte Selenide des Kaliums und Natriums* dargestellt. Es ist hierbei nur nöthig, allen Sauerstoff auszuschließen, was man am einfachsten dadurch erreicht, daß man alle Manipulationen bei Gegenwart von überschüssigem Stickstoff ausführt. *Natriumselenid*,  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Man läßt einen raschen Strom durch eine Lösung von 1 Thl.

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 174. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1369. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 398. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1885, 402. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 613.

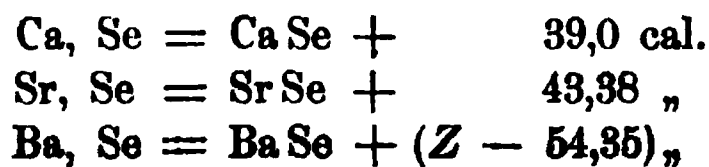
Natronhydrat in 4 Thln. Wasser hindurchtreten. Wenn sämtliche Apparate vorher mit reinem Stickstoff erfüllt waren, so bleibt die Flüssigkeit farblos und füllt sich bald mit langen Krystallnadeln an. Dieselben schmelzen bei  $40^{\circ}$  in ihrem Krystallwasser. An der Luft verwandeln sie sich in Natriumcarbonat, reducirtes Selen und selenigsaures Natrium. Wendet man eine concentrirtere Natronlösung (3 Thle. NaOH auf 1 Thl. Wasser) an, so erhält man farblose Krystalle von der Formel  $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Fügt man der Lösung eines der vorhergehenden Salze noch einen Ueberschuss von festem Natronhydrat hinzu, so erhält man feine weiße Nadeln, welche nur noch 4,5 Mol. Wasser enthalten. Das wasserfreie *Natriumselenid* erhält man durch Erhitzen des Salzes mit  $4,5\text{H}_2\text{O}$  im Stickstoffstrome auf  $400^{\circ}$ . Der erhaltene Körper ist geschmolzen röthlichbraun, in der Kälte bildet er eine weiße, ausnehmend harte, anscheinend krystallinische, zerfließliche Masse, welche stets Silicate und Aluminate einschließt. Vom *Kaliumselenid* konnte Er drei verschiedene Hydrate erhalten.  $\text{K}_2\text{Se} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  entsteht in farblosen, sehr veränderlichen Krystallen bei Anwendung einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat auf 5 Thle. Wasser.  $\text{K}_2\text{Se} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , lange biegsame Nadeln, bildet sich in concentrirterer Kalilösung (3 Thle. KOH auf 1 Thl. Wasser). Läßt man in eine sehr concentrirte Kalilösung Selenwasserstoff eintreten, so rufen die ersten Gasblasen einen Niederschlag hervor, welcher sich löst, die Flüssigkeit erhitzt sich, und beim Erkalten scheiden sich aus feinen Nadeln bestehende Krystalle ab, welche sehr veränderlich an der Luft sind; ihre Zusammensetzung ist  $\text{K}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Die Darstellung des wasserfreien Kaliumselenids ist sehr schwierig, und es ist unmöglich, die Beimengung von Alkalisilicaten und Aluminaten zu vermeiden.

Derselbe <sup>1)</sup> hat auch die *Selenide der Erdalkalimetalle* durch Einwirkung von Wasserstoff auf die entsprechenden Seleniate bei Dunkelrothgluth dargestellt. Wendet man nicht zu viel Substanz an und vermeidet man eine zu hohe Temperatur, so erhält man weiße Verbindungen, welche sehr veränderlich an der Luft sind

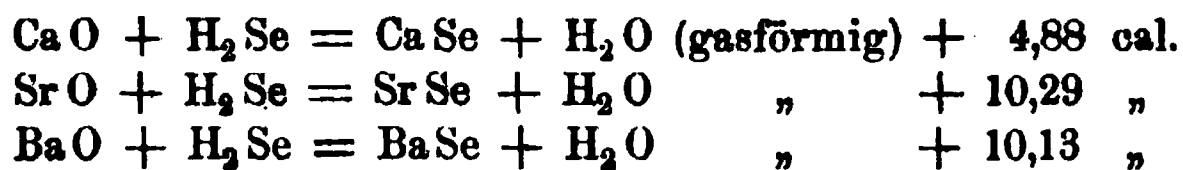
---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1469.

und sich sofort roth färben. Sie sind wenig löslich in Wasser und zeigen nach der Belichtung keine Phosphoreszenzerscheinungen, wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Die *Bildungswärme* dieser Selenide aus den Elementen berechnet sich für:



wenn *Z* die Bildungswärme des Chlorbaryums aus den Elementen bedeutet. Die Bildungswärme aus den wasserfreien Oxyden und gasförmiger Selenwasserstoffsäure berechnet sich:



Diese Zahlen weichen wenig ab von den Bildungswärmen der entsprechenden Sulfide.

Berthelot und André<sup>1)</sup> haben über die *Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen* ausführlichere Untersuchungen angestellt und constatirt, daß aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak durch *Magnesia* und selbst durch *Kalk* nur unvollständig ausgetrieben wird. Die Salze, die der Einwirkung der *Magnesia* unterworfen waren, halten auch beim späteren Kochen mit verdünnter Natronlösung einen Theil ihres Ammoniaks zurück, der erst beim Glühen mit Natronkalk entweicht. Kalkhydrat treibt selbst bei längerem Kochen nur einen Theil des Ammoniaks aus Magnesiumammoniumphosphat aus. In der Kälte verlängert sich die Wirkung des Kalks endlos lange bei diesem Salze, ebenso auch bei den Doppelchloriden des Ammoniums mit Magnesium oder Zink. Das Natron allein ist völlig wirksam bei 100°, obgleich bei Gegenwart von Magnesiumsalzen das Austreiben des Ammoniaks auch eine viel längere Zeit gebraucht, als beim reinen Chlorammonium. In der Kälte und verdünnter Lösung ist ihre Wirkung eine progressive und fast endlose. Man hat auf diese Verhältnisse, die in der Bildung schwieriger dissociirbarer Doppel-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 184, 299.

verbindungen ihren Grund haben, bei der *Bestimmung des Ammoniaks* Rücksicht zu nehmen.

Berthelot<sup>1)</sup> machte einige Bemerkungen über die *Zersetzung der Ammoniumsalze*<sup>2)</sup> vom Standpunkte der chemischen Mechanik. Danach ist die vollständige Zersetzung der Ammonsalze durch Alkalien oder Erdalkalien nicht in der Flüchtigkeit des Ammoniaks begründet (dieselbe findet auch statt, wenn die Lösung genügend verdünnt ist, daß kein Ammoniak entweichen kann), sondern sie besteht in einer vorhergehenden und davon unabhängigen Reaction. Diese Reaction bietet jedoch das Besondere dar, daß sie von einer *Wärmeabsorption* begleitet ist, sowohl wenn das Ammoniak gelöst bleibt, als wenn es sich entwickelt. Zur Erklärung dieses Umstandes kann man nach Isambert annehmen, daß die Ammonsalze zum Theil dissociirt in der Lösung enthalten sind, daß die Base nur die freie Säure sättigt, und daß dann die Dissociation weiter fortschreiten kann. In allen Fällen hängt die chemische Metamorphose von einer doppelten Bedingung ab: Von der exothermischen, den inneren Energien des Systems angehörenden Reaction der zugesetzten Base auf den in Freiheit befindlichen Theil der Säure und der endothermischen Dissociation, welche durch den Wärmeinhalt der Flüssigkeit, also durch äußere Energien, veranlaßt wird, und welche ohne Aufhören den der ersteren Reaction zugänglichen Bestandtheil regenerirt. Außerdem treten meistens noch weitere Complicationen hinzu, welche in der Verbindung des Ammoniaks mit den entstehenden Metallsalzen oder mit dem angewandten Oxyd, in der Verbindung der Ammonsalze mit den Metallsalzen oder dem Metalloxyd bestehen. Das Auftreten solcher secundären Verbindungen kann die Reaction aufhalten und nur zum Theil zur Ausführung bringen lassen. Alle beobachteten Gleichgewichtszustände sind jedoch nur die Resultate der zwei Arten von Energien. Das Princip der größten Arbeit läßt sich daher auch auf diese Reactionen anwenden.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1354; Ann. chim. phys. [6] 9, 283. — <sup>2)</sup> Vergl. Isambert, JB. f. 1885, 409 und die vorhergehende Mittheilung.

W. C. Williams<sup>1)</sup> hat nach den bisher bekannten Methoden<sup>2)</sup> das *Chlorid der Salpetersäure* (*Nitroxyl- oder Nitrylchlorid*) darzustellen versucht, ohne jedoch, ebenso wie Meißner<sup>3)</sup>, zu einem sicheren Resultat hinsichtlich der Existenz dieses Körpers zu gelangen. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Bleinitrat im Ueberschuß wurden rothe Dämpfe erhalten, welche verdünntem Stickstoffdioxyd glichen. In der mit einer Kältemischung abgekühlten Vorlage sammelten sich jedoch nur wenige Tropfen einer gelblichrothen Flüssigkeit an. Bei der Einwirkung von reiner Salpetersäure auf überschüssiges Phosphoroxychlorid wurde ein Destillat erhalten, das stets mit letzterem verunreinigt war. Bei der Einwirkung der beiden im molekularen Verhältniß in zugeschmolzenen Röhren bildeten sich zwei Schichten, eine obere, tiefroth gefärbte und leicht bewegliche, und eine untere gelbe und klebrige. Die letztere war Phosphorsäure. Beim Oeffnen der Röhren entwich ein bei  $-16^{\circ}$  nicht condensirbares Gas, aus Chlor und *Nitrosylchlorid*,  $\text{NOCl}$ , bestehend. Bei der Einwirkung der *Chlorsulfonsäure* auf *Nitrate* entwickelte sich zuerst bei  $-18^{\circ}$  nicht condensirbares Chlor, erst später beim Erwärmen bildeten sich braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure, welche sich bei der Abkühlung verdichteten. *Sulfurylchlorid*,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , wirkt in analoger Weise; der Vorgang läßt sich durch die Gleichung  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$  ausdrücken. Die Reaction findet übrigens schwierig und unvollständig statt. Statt des erwarteten Nitrylchlorids bildeten sich immer seine Componenten  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{Cl}_2$ . Auch bei der Einwirkung von Chlor auf Stickstoffperoxyd, die Er sowohl bei dunkler Rothgluth als auch bei einer  $150^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur stattfinden ließ, konnte das erwartete Nitrylchlorid nicht erhalten werden. Bei Rothgluth bildete sich stets Nitrosylchlorid, während bei niederen Temperaturen nur eine Auflösung des Chlors in dem Stickstoffperoxyd erhalten wird.

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 222. — <sup>2)</sup> Vergl. Williamson, JB. f. 1854, 308; H. Schiff, JB. f. 1857, 106; R. Müller, JB. f. 1862, 91; Odet u. Vignon, JB. f. 1870, 275; Hasenbach, JB. f. 1871, 238; Heintze, JB. f. 1871, 306. — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 194.

F. Molnár<sup>1)</sup> hat den Einfluss einiger Gase und Dämpfe auf die *Entzündungstemperatur des Phosphors* und auf die langsame Verbrennung desselben studirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Entzündung des Phosphors in atmosphärischer Luft, die mit Ozon gesättigt ist, oder in mit Ozon gesättigtem Sauerstoff, tritt bei höherer Temperatur ein, als in reiner atmosphärischer Luft; die Entzündungstemperatur liegt in der mit Ozon beladenen Luft etwa 4° höher als in reiner Luft. Der Phosphor entzündet sich in feuchter Luft und in feuchtem Sauerstoff leichter als in den trockenen Gasen. In der bei 17° mit Wasserdampf gesättigten Luft entzündet sich der Phosphor bei 38,1°, in der bei 30° gesättigten schon bei 30,1°. Die Dämpfe von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Citronenöl und wahrscheinlich aller jener Körper, welche das Leuchten verhindern, bewirken dies dadurch, daß sie auf der Oberfläche des Phosphors chemisch gebunden werden oder nur darauf haften bleiben und so mechanisch die Oberfläche vor dem Luftzutritt schützen. In der bei 18° mit Alkoholdampf gesättigten Luft entzündete sich der Phosphor erst bei 47°, in der ätherdampfhaltigen erst bei 82°, in der schwefelkohlenstoffhaltigen bei 87°. Beim Erhitzen des Phosphors in Luft, die sehr wenig Terpentinöldampf enthielt, trat die Entzündung bei 71° ein, in der bei 18° mit Terpentinöldampf gesättigten Luft konnte das Erhitzen bis 205° fortgesetzt werden, ohne daß der Phosphor sich entzündete, wenn der Apparat nicht gerüttelt wurde; beim Rütteln des geschmolzenen Phosphors entzündete sich derselbe schon bei 45°. Die Differenz, welche in der Entzündungstemperatur des Phosphors, in trockener und feuchter Luft oder Sauerstoff besteht, kann aus der Differenz der frei werdenden Wärmemenge bei Bildung der Verbrennungsproducte erklärt werden. Die *Bildungswärme* des wasserfreien *Trioxys* ist  $P_2O_3 = + 244\,000 \text{ cal.}$ , die der wässerigen phosphorigen Säure  $P_2O_3, \text{Aq.} = 250\,060 \text{ cal.}$ , also um 5960 cal. größer als im ersten Fall.

A. Cavazzi<sup>2)</sup> hat die noch wenig bekannte Einwirkung des *Phosphorwasserstoffs auf schweflige Säure* näher untersucht. In

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Beibl. 10, 681; Ausz. aus Ungar. math. naturw. Ber. 2, 419. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 169.



einen Ballon von ca. 1 Liter Inhalt, welcher mit nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllt war, werden 40 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure eingeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reduction sehr langsam. Es wurde daher auf dem Wasserbade bis auf 60 oder 70° erwärmt, was ohne Schwierigkeiten geschehen konnte. Nach zwei Stunden war die Reaction vollendet, die nach dem Erkalten in den Ballon eintretende Wassermenge ergab diejenige Menge Phosphorwasserstoff, welche sich an der Umwandlung der schwefligen Säure betheiligt hatte. Das Endresultat läßt sich durch folgende Gleichung  $\text{PH}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$  ausdrücken. Eine kleine Menge von unterphosphoriger Säure, welche in der Lösung bleibt, zeigt jedoch, daß die Reaction in drei Perioden verläuft. I.  $2\text{PH}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ ; II.  $2\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$  und III.  $2\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke 100 ccm  $\text{SO}_2$ , 200 ccm  $\text{PH}_3$  und 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und bewegt dieselbe, um das Quecksilber fein zu vertheilen, so ist schon nach 20 bis 25 Minuten die Reaction vollendet. In der Glocke bleiben noch 100 ccm Phosphorwasserstoff; eine gleiche Menge hat sich mit der schwefligen Säure umgesetzt. Gleichzeitig entsteht Schwefelquecksilber und in der Lösung läßt sich die Anwesenheit von unterphosphoriger Säure erkennen. Bei Gegenwart von einer größeren Menge fein vertheilten *Quecksilbers* geht daher die Reaction nach der Gleichung  $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Hg} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HgS}$  von statten.

T. E. Thorpe und A. E. Tutton<sup>1)</sup> haben durch Verbrennen von Phosphor in einem beschränkten Luftstrome und Hindurchleiten der Verbrennungsproducte durch mit Dampf erwärmte Röhren ein von Phosphor freies Gemenge von *Phosphortrioxyd* und *-pentoxyd* erhalten. Es gelang Ihnen, Producte darzustellen, in denen nahezu gleiche Mengen  $\text{P}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten waren, während nach Pagels<sup>2)</sup> die Menge des Trioxyds selten  $\frac{1}{3}$  von der des Pentoxyds übersteigt. Die von Reinitzer<sup>3)</sup> beim Be-

1) Chem. Soc. J. 49, 838. — 2) JB. f. 1856, 281. — 3) JB. f. 1881, 189.



handeln dieser Oxyde mit Wasser erhaltene gelbe und neutral reagirende und beim Erhitzen coagulirende Lösung konnten Sie nicht beobachten. Beim Schütteln der bei der Verbrennung des Phosphors auftretenden Producte mit gestoßenem Eis erhielten Sie eine Lösung, welche zufällig gelb gefärbt sein konnte, aber beim wiederholten Filtriren vollkommen farblos wurde, stets eine stark saure Reaction besaß und auch beim Erhitzen auf  $80^{\circ}$  vollkommen klar blieb. Ein Theil dieser Verbrennungsproducte wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte Röhre übergefüllt, die Röhre zu einer Spitze ausgezogen, luftleer gemacht, zugeschmolzen und dann steigenden Temperaturen ausgesetzt. Bei circa  $290^{\circ}$  schien die weißse Masse sich zu ändern, eine beträchtliche Menge eines orangefarbenen oder rothen Suboxyds bildete sich und in einiger Entfernung davon war ein Sublimat von klaren durchsichtigen und stark glänzenden Krystallen zu bemerken. Der gefärbte Rückstand bestand aus einem Gemenge von Phosphorsuboxyd und Phosphorpentoxyd. Die Krystalle konnten ohne die geringste Veränderung auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden, die Kanten blieben noch vollkommen scharf. Beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  verflüchtigten sie sich und bildeten sich wieder in den nicht erhitzten Theilen der Röhre. Die Krystalle waren vollkommen homogen, schienen auf den ersten Anblick Würfel zu sein, bei näherer Untersuchung erwiesen sich aber die Winkel nicht als rechte. Dünne Krystalle zeigten eine sehr deutliche Polarisation, welche die Möglichkeit ausschließt, daß sie dem tetragonalen System angehören. Nach L. Fletcher sind dieselben orthorhombisch. Sie lösen sich fast augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, die Lösung zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Soda wird nicht wie bei der Unterphosphorsäure die Bildung eines schwer löslichen Salzes beobachtet, sondern die neutralisirte Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure einen dicken Syrup, der nach längerem Stehen eine krystallinische Masse bildet, und somit ganz das charakteristische Verhalten von neutralem Natriumphosphit zeigt. Die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung  $P_2O_4$ . Sie sind daher als *Phosphortetroxyd*, entsprechend

dem Stickstofftetroxyd und Antimonttetroxyd zu betrachten und sind wahrscheinlich isomorph mit dem *Cervantit*,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , der auch orthorhombisch krystallisirt. Ob das Molekulargewicht der Formel  $\text{P}_2\text{O}_4$  entspricht, ist noch zu untersuchen. Das Verhalten gegen Wasser findet seine einfachste Erklärung in der Annahme, daß das neue Oxyd das gemischte Anhydrid der Phosphorsäure und phosphorigen Säure ist, wie man auch das Antimonttetroxyd als antimonsaures Antimonoxyd zu betrachten pflegt. Es könnte auch als das Anhydrid der Unterphosphorsäure angesehen werden. Die Lösung der letzteren frisch bereitet, verhält sich jedoch ganz anders, als die Lösung des Phosphortetroxyds. Sie reducirt Quecksilbersalze nicht und giebt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt, auch liefert sie ein schwer lösliches Natriumsalz,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_2\text{H}_2$ , lauter Reactionen, die bei der Lösung des neuen Oxyds nicht erhalten werden. Sie sind daher der Ansicht, daß das letztere nicht das Anhydrid der Unterphosphorsäure ist, sondern das wahre Phosphortetroxyd, das sich gegen Wasser ebenso verhält, wie Stickstofftetroxyd bei niederer Temperatur. Daß es nicht lediglich eine Verbindung von  $\text{P}_2\text{O}_3$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist, scheint aus der unveränderlichen und gleichzeitigen Bildung von Phosphorsuboxyd hervorzugehen, welches sich wahrscheinlich aus dem Phosphortrioxyd entsprechend der Gleichung  $7\text{P}_2\text{O}_3 = 5\text{P}_2\text{O}_4 + \text{P}_4\text{O}$  gebildet hat. Ein krystallinisches Sublimat beim Erhitzen der Verbrennungsproducte des Phosphors ist schon von Hautefeuille und Perrey<sup>1)</sup> erhalten, aber für eine der drei Modificationen des Phosphorpentoxyds gehalten worden. Bei dem Fehlen analytischer Daten ist es nicht unwahrscheinlich, daß dieses sublimirte Pentoxyd identisch ist mit dem beschriebenen Tetroxyd.

Nach A. Sängers<sup>2)</sup> entsteht bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur *Unterphosphorsäure*<sup>3)</sup>, unter Reduction des Silbersalzes zu *Silberoxydul*,

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 358. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 232, 14 bis 42. — <sup>3)</sup> Vergl. Philipp, JB. f. 1873, 313.

entsprechend der Gleichung  $8\text{AgNO}_3 + 2\text{PO}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{P}_2\text{O}_6\text{Ag}_4 + 8\text{NO}_3\text{NH}_4$ . Das entstandene Silberoxydul zerfällt aber äusserst schnell, vornehmlich bei Ueberschuss von Ammoniak oder bei Mitwirkung von Wärme und bewirkt eine weitere Oxydation der Unterphosphorsäure zu dreibasischer Phosphorsäure. Die phosphorige Säure verhält sich demnach einer ammoniakalischen Silberlösung gegenüber ähnlich, wie die schweflige Säure dem Braunstein gegenüber sich verhält, indem dieselbe in der Kälte in Unterschweifelsäure übergeht, in der Wärme jedoch zu Schwefelsäure oxydirt wird. Versuche, um zu sehen, ob die phosphorige Säure auch durch Braunstein oder Bleihyperoxyd zunächst zu Unterphosphorsäure oxydirt werde, ergaben, dass hier bereits in der Kälte die Oxydation bis zur Phosphorsäure fortschreitet. Der weisse krystallinische Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wenn Silbernitratlösung zu einer Lösung von phosphoriger Säure gefügt wird, besteht aus *phosphorigsaurem Silber*. Mittelt einer wässerigen Lösung von Unterphosphorsäure erhielt Er beim Eindampfen über Schwefelsäure aus der syrupdicken, etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit weisse Krystalle eines neuen <sup>1)</sup> *Unterphosphorsäurehydrats*,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle beginnen bei  $79,5^\circ$  zu schmelzen und sind bei  $81,5^\circ$  vollständig geschmolzen. Die wieder erstarrte Säure schmilzt schon bei  $70^\circ$ , dann krystallisirt die Säure nicht mehr, sondern bleibt eine amorphe durchsichtige Masse. Die von den Krystallen übrig gebliebene Mutterlauge verhält sich wie ein aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehendes Gemisch. Er ist ferner der Ansicht, dass die Zersetzung der Unterphosphorsäure bzw. ihres krystallisirten Hydrats von Anfang an nach der Gleichung  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + \text{PO}_3\text{H}_3$  stattfindet, so dass ein Gemenge von Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure entsteht<sup>2)</sup>. — Versuche, ein *Pentahydrat der Phosphorsäure*,  $\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , d. h. eine *Pentahydroxylphosphorsäure*,  $\text{P}(\text{OH})_5$ , darzustellen, hatten keinen Erfolg.

---

<sup>1)</sup> Vergl. JB. f. 1885, 432 und die folgende Mittheilung. — <sup>2)</sup> Vergl. diesen Bericht S. 348 u. 352.

A. Joly<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Angaben über die *Hydrate der Unterphosphorsäure* vervollständigt. Im trockenen Vacuum verlieren die Krystalle des schon früher beschriebenen Tetrahydrats,  $P_2O_4 \cdot 4H_2O$ , Wasser, ohne jedoch zu effloresciren; sie verflüssigen sich zum Theil und verwandeln sich nach und nach in kleine Krystalle des normalen Hydrats  $P_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Unter gewöhnlichem Druck verwittern die Krystalle des Tetrahydrats an trockener Luft. Das neue *Hydrat*,  $P_2O_4 \cdot 2H_2O$ , schmilzt gegen  $55^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Berührung mit einem Fragment der ursprünglichen Krystalle vollständig wieder erstarrt. Gegen  $70^\circ$  zersetzt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine Mischung von phosphoriger Säure und Metaphosphorsäure. Da sie außerordentlich zerfließlich ist, so ist ihre Behandlung an der Luft sehr schwierig. Das *Tetrahydrat*,  $P_2O_4 \cdot 4H_2O$ , verflüssigt sich gegen  $62$  bis  $62,5^\circ$ ; die überschmolzene Säure setzt beim Erkalten kleine schneeartige Krystalle ab, welche wahrscheinlich aus dem Dihydrat bestehen. Bewahrt man die Krystalle unter einer Glocke über Schwefelsäure auf, so verwittern sie etwas und der Schmelzpunkt sinkt auf  $55^\circ$ , demjenigen des normalen Hydrats. Die Unterphosphorsäure und ihr Hydrat sind vollkommen beständig, wenn man sie gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Bei Gegenwart von Wasser und unter noch nicht genügend bekannten Umständen zersetzt sich die Unterphosphorsäure leicht in phosphorige Säure und Phosphorsäure. Haben sich daher die Krystalle in der syrupförmigen Lösung der Unterphosphorsäure gebildet, so müssen sie sofort von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Lässt man die Krystalle in Berührung mit der Mutterlauge, so verschwinden sie nach einiger Zeit, und es ist dann leicht, die oben angegebene Zersetzung zu constatiren. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die Lösung der Unterphosphorsäure über das Hydrat  $P_2O_4 \cdot 4H_2O$  hinaus zu concentriren versucht, um direct das Dihydrat zu erhalten. Bezüglich der *Abscheidung der Unterphosphorsäure* aus ihrem Baryumsalz fügt

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 110. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 432.

Er noch ergänzend hinzu, daß Er bei der Zersetzung durch Schwefelsäure jede Erwärmung möglichst vermeidet, kalt filtrirt und auswäscht, und das Filtrat, so verdünnt es auch sein mag, ausschließlich im Vacuum concentrirt. — In einer zweiten Abhandlung machte Er<sup>1)</sup> nähere Angaben über die *Zersetzung der Unterphosphorsäure*. Erhitzt man das normale Hydrat auf 70°, so verflüssigt es sich plötzlich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Das Reactionsproduct ist ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter Syrup, der sich im Wasser unter Wärmeentwicklung löst; die Lösung wird nicht mehr durch Silbernitrat gefällt, nach einiger Zeit findet jedoch die Abscheidung von metallischem Silber statt. Bei dieser Umwandlung vollzieht sich keine Gewichtsveränderung, und man kann daher annehmen, daß jene sich einfach in Metaphosphorsäure und phosphorige Säure zersetzt, oder daß sich ein Gemenge von Pyrophosphorsäure und einer noch unbekannten pyrophosphorigen Säure bilde. Wie dem auch sein möge, in Berührung mit Wasser geht dieses Gemenge sofort in ein solches von phosphoriger Säure und gewöhnlicher Phosphorsäure über. Beim Neutralisiren mit Natronlauge verhält sich die Mischung wie eine mehrbasische Säure. Silbernitrat giebt nach der Sättigung sogleich einen gelben Niederschlag und auch die Neutralisationswärme ist fast dieselbe, wie sie beim Neutralisiren der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Unterphosphorsäure mit 2 Aequivalent Natronhydrat auftritt, während die durch Erhitzen der Phosphorsäure entstandene Metaphosphorsäure beim Sättigen mit 2 Aequivalent Natronhydrat eine kleinere Neutralisationswärme zeigt. Die Lösung der durch Wärme zersetzten Unterphosphorsäure in Wasser ist von einer Wärmeentbindung (6,1 cal.) begleitet. Zieht man von dieser Zahl die Hälfte der Lösungswärme der flüssigen phosphorigen Säure ( $2,94/2 \text{ cal.} = 1,47 \text{ cal.}$ ) ab, so erhält man die *Lösungswärme* der bei niederer Temperatur gebildeten Metaphosphorsäure ( $6,1 - 1,47 = 4,63 \text{ cal.}$ ). Wenn sich die Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure zersetzt, so war vor-

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 760.

anzusehen, daß bei stärkerem Erhitzen die Producte der Zersetzung der phosphorigen Säure, Phosphorwasserstoff und Orthophosphorsäure, auftreten. Die Reaction ist jedoch verschieden von derjenigen, welche man bei der freien phosphorigen Säure beobachtet. Diese schmilzt bei  $70^{\circ}$  zu einem farblosen Liquidum und gegen  $180^{\circ}$  verwandelt sie sich regelmässig in Phosphorsäure und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, ohne daß die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verliert. Erhitzt man dagegen die Mischung von Metaphosphorsäure und phosphoriger Säure gegen  $120^{\circ}$ , so trübt sich dieselbe, es entwickeln sich Blasen eines selbstentzündlichen Gases, und es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag ab, welcher in einigen Augenblicken die ganze Masse einnimmt, und alle Eigenschaften des *festen Phosphorwasserstoffs* besitzt. Löst man in Wasser auf, neutralisirt mit einer Base und fällt mit Silbernitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag; die phosphorige Säure verhält sich daher bei Gegenwart der wasserentziehenden Metaphosphorsäure ganz anders als im freien Zustande. Es bildet sich bei dieser Zersetzung *Pyrophosphorsäure* und flüssiger Phosphorwasserstoff, welcher sich sofort in gasförmigen und festen zersetzt. Diese beiden Zersetzungen charakterisiren sehr scharf das *Dihydrat* der Unterphosphorsäure. Das *Tetrahydrat* derselben,  $P_2O_4 \cdot 4H_2O$ , verhält sich ganz anders<sup>1)</sup>. Bringt man die Krystalle rasch auf eine Temperatur, die wenig über ihrem Schmelzpunkt ( $62^{\circ}$ ) liegt, so verflüssigen sie sich schnell, und beim Erkalten findet wieder vollständiges Festwerden statt. Hält man jedoch die Säure einige Zeit lang auf dieser Temperatur, so zeigt eine kleine Temperatursteigerung in der geschmolzenen Masse eine allmähliche Zersetzung an; die Flüssigkeit krystallisirt nicht mehr vollständig beim Erkalten und der flüssig gebliebene Theil zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure. Diese Zersetzung erfolgt viel langsamer als die des Dihydrats. Ueber die Zersetzungsproducte kann mit Rücksicht auf den gröfseren Wassergehalt kein Zweifel existiren. Es sind Orthophosphorsäure und phos-

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1065.

phorige Säure, welche auch beim Erhitzen der mehr oder weniger concentrirten Lösungen der Unterphosphorsäure entstehen, wie schon Salzer<sup>1)</sup> nachgewiesen hat. Erhöht man die Temperatur des geschmolzenen Hydrats über 100°, so verliert es Wasser und gegen 180° entwickelt sich nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Auch bei gewöhnlicher Temperatur unterliegen die Krystalle des Tetrahydrats, wenn sie ein wenig Mutterlauge einschließen, selbst in zugeschmolzenen Röhren einer allmählichen und sehr langsamen Zersetzung in Orthophosphorsäure und phosphorige Säure. Da es nun sehr schwierig ist, jede Spur von Mutterlauge auszuschließen, so wird diese Spur immer den Anstoß zur Umwandlung abgeben. Auch im trockenen Vacuum lassen sie sich nicht conserviren, da sie hierbei in das normale Hydrat übergehen. Dies ist der Fall, wenn sich die Krystalle auf einer porösen Unterlage befinden, welche die Spuren von anhängender Mutterlauge aufzusaugen vermag. Versäumt man diese Vorsicht, sondern bringt man die mit Mutterlauge durchtränkten Krystalle in das Vacuum, so vermehrt sich die Flüssigkeit, die Krystalle zerfallen, und nach einigen Tagen bleibt am Boden des Gefäßes ein krystallinisches Pulver, welches allmählich auch verschwindet. Joly glaubte anfänglich in diesem Krystallpulver ein *neues Hydrat*,  $P_2O_4 \cdot 3H_2O$ , aufzufinden. Genauere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, daß die Zusammensetzung veränderlich war und sich derjenigen des Dihydrats zuneigte. Unter dem Mikroskop erschien das Pulver aus Krystallfragmenten und den kleinen rechtwinkeligen Tafeln des normalen Hydrats zu bestehen. Ein *Trihydrat* scheint sich daher nur vorübergehend bilden zu können. Das von Säng er<sup>2)</sup> beschriebene Hydrat der Unterphosphorsäure,  $P_2O_4 \cdot 3H_2O$ , bestand daher wahrscheinlich aus dem Tetrahydrat, das bei den Versuchen, es von der Mutterlauge zu befreien, eine theilweise Entwässerung erfahren hatte, oder aus einem Gemenge des Di- und Tetrahydrats, wie es gewöhnlich bei Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure erhalten wird.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 229. — <sup>2)</sup> Dieser Bericht, S. 346.



Th. Salzer<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über *Unterphosphorsäure* fortgesetzt. Nachdem sich ergeben hatte, daß die Bildung von Unterphosphorsäure den schließlichen Uebergang der Pelletier'schen Säure in Phosphorsäure nicht verhindern konnte, hat Er die Wirkung des Luftsauerstoffs auf phosphorige Säure untersucht und nachgewiesen, daß Mischungen derselben sowohl mit Wasser als auch mit Phosphorsäure selbst bei jahrelangem Aussetzen der Luft eine Verminderung in der Menge der phosphorigen Säure nicht erfahren. Wie Er früher erwähnt, bildet sich bei der Oxydation der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ein Gemenge von Ortho- und Pyrophosphorsäure. Zur näheren Feststellung, ob die beiden Säuren als Oxydationsproducte von zwei verschiedenen Molekülgruppen auftreten, oder ob die Orthosäure nur der Einwirkung der Mineralsäure auf die Pyrosäure ihre Entstehung verdankt, hat Er das neutrale unterphosphorsaure Natron mit Brom behandelt und dasselbe in saures *pyrophosphorsaures Natron* umgewandelt, wodurch im Sinne der letzteren Ansicht entschieden ist, und die von Volhard<sup>3)</sup> aufgestellte Constitutionsformel eine weitere Bestätigung erfährt. Von Salzen der Unterphosphorsäure hat Er noch folgende untersucht. *Neutrales Magnesiumsalz, Dimagnesiumsubphosphat*,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Versetzen der Lösung von Tetranatriumsubphosphat mit Magnesiumsulfat als krystallinischer Niederschlag, wenn die Fällung in der Kälte, als eine erst nach längerer Zeit krystallinisch werdende Gallerte, wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wird. Mikrokrystallinische rhombische oder durch Abstumpfung der Kanten scheinbar hexagonale Täfelchen, welche in Wasser fast unlöslich (1 : 15000) sind, schwierig von Essigsäure, leicht von Unterphosphorsäure und Mineralsäuren aufgelöst werden. Bei 110° verliert es 10 Mol., ein weiteres bei 170°, während das letzte nicht ohne theilweise Zersetzung abgegeben wird. *Saures Magnesiumsalz, Monomagnesiumsubphosphat*,  $\text{Mg}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auf-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 114. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 229; f. 1878, 224; f. 1881, 191; f. 1882, 245. — <sup>3)</sup> Anmerkung der JB. f. 1882, 245 citirten Abhandlung.



lösen des normalen Salzes in 1 Mol. Unterphosphorsäure oder durch Digestion des Monobaryumsubphosphats mit Magnesiumsulfat erhalten und liefert beim Eindunsten der Lösung krystallinische Rinden des sauren Salzes, welche bis auf einen kleinen Rest ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  verlieren. Einmal abgeschieden, löst es sich in Wasser bedeutend schwerer auf. *Ammoniummagnesiumsubphosphat* scheint sich zu bilden, wenn eine, Chlorammonium enthaltende Lösung von Magnesiumsulfat mit neutralem Natriumsubphosphat versetzt wird. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auswaschen noch Ammoniak enthält und bei der Analyse einem Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Mg}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{MgP}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  zu entsprechen scheint. *Saures Calciumsalz, Monocalciumsubphosphat*,  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn frisch gefällter, neutraler, unterphosphorsaurer Kalk in phosphorsäurefreier Unterphosphorsäure genau im Verhältniß 1 : 1 gelöst wird. Beim Eindunsten im Exsiccator bildet sich eine asbestartige Masse, welche sich in Krystalle verwandelt. Auch durch Digestion von saurem unterphosphorsaurem Baryum mit 1 Mol. schwefelsaurem Kalk wird eine Lösung erhalten, welche, bei  $25^{\circ}$  verdunstet, das Salz in unscheinbaren Efflorescenzen zurückläßt. Die Krystallform ist nach Haushofer monoklin.  $a : b : c = 1,1342 : 1 : 2,5426$ ;  $\beta = 85^{\circ} 29'$ ; tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen mit den Flächen  $0P$ ,  $-P$ ,  $P$ ,  $-\frac{1}{3}P$ ,  $\frac{1}{2}P\infty$ . Die Krystalle verwittern leicht unter Verlust von 4 Mol. Wasser, die beiden letzten entweichen erst bei  $150^{\circ}$ . Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei dem sauren Magnesiumsubphosphat. *Neutrales Silbersalz, Tetrasilber-subphosphat*,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , ist ein weißer, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der in Unterphosphorsäure so wenig löslich ist, daß sich das saure Salz nicht darstellen läßt. — Bezüglich der von Säng er<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht, daß die Unterphosphorsäure beim Einengen nicht in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure, sondern Orthophosphorsäure zerfalle, bemerkt Er<sup>2)</sup>, daß Er das Vorhandensein von Pyrophosphorsäure durch Dar-

<sup>1)</sup> Dieser Bericht S. 346. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 232, 271.

stellung des Natriumsalzes constatirt habe, während Sängner nur aus der Farbe des gefällten Silbersalzes/Seine Schlüsse gezogen habe.

A. Dufet <sup>1)</sup> hat die *Natriumsalze der Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure* krystallographisch untersucht. Diese Salze haben das Eigenthümliche, daß sie bei gleicher Anzahl von Natriumatomen auch eine gleiche Anzahl von Krystallwassermolekülen enthalten. *Normales Natriumpyrophosphat*,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *saures Natriumpyrophosphat*,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Normales Natriumhypophosphat*,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *saures Natriumhypophosphat*,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dieser Analogie in der Zusammensetzung entspricht auch eine ähnliche Krystallform. Die Constanten der beiden normalen Natriumsalze sind beim Natriumpyrophosphat: klinorhombisches Prisma von  $76,16'$ ;  $a : b = 1 : 1,1626$ ; beim Natriumhypophosphat: klinorhombisches Prisma von  $79^\circ 24'$ ;  $a : b = 1 : 1,20698$ . Die Constanten der sauren Salze sind beim Pyrophosphat: klinorhombisches Prisma von  $61^\circ 8'$ ;  $a : b = 1 : 0,907$ ; beim Hypophosphat: klinorhombisches Prisma von  $63^\circ 38'$ ;  $a : b = 1 : 0,9067$ . Er hat ferner noch specifisches Gewicht und Molekularvolumen der vier Salze ermittelt:

Salze	Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \cdot \cdot$	446	1,824	244,6	9,8
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \cdot \cdot$	430	1,832	234,8	
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \cdot \cdot$	330	1,848	178,6	8,0
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \cdot \cdot$	314	1,840	170,6	

Die Vermehrung des Molekularvolums durch Hinzutritt von einem Sauerstoffatom ist beinahe die gleiche in den beiden Reihen. Es besteht jedoch hier kein Isomorphismus im Sinne von Mitscherlich, sondern es treten ähnliche Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung hervor, wie sie von Marignac aufgefunden worden sind.

A. Joly <sup>2)</sup> stellt *reine Phosphorsäure* dadurch her, daß Er reines Monoammoniumphosphat in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Salmiak absaugt, dieselbe zur Zerstörung des Ammoniaks mit etwas Salpetersäure versetzt,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1327. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 316; Bull. soc. chim. [2] 45, 329.

in einer Porcellanschale und zuletzt in einer Platinschale abdampft. Da das gewöhnliche, im Handel vorkommende Diammoniumphosphat unrein ist, so wird es in kochendem Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction (mit Methylorange) versetzt und das sich ausscheidende Monoammoniumphosphat durch Umkrystallisiren gereinigt. Ist das Ammoniumphosphat arsenhaltig, was oft der Fall ist, so muß es vorher nach bekannten Methoden gereinigt werden. Bezüglich der *Titrirung der Phosphorsäure und Arsensäure* durch Alkalien macht Er folgende Angaben. Die *Phosphorsäure* kann in den meisten Fällen mit einer hinreichenden Genauigkeit titirt werden, wenn man als Indicator *Orange III* verwendet. Phenolphthaleïn, welches eine Sättigung mit 2 Aeq. Natronhydrat anzeigt, giebt dagegen ungenauere Resultate. Auch das von Engel<sup>1)</sup> empfohlene *Blau, C<sub>4</sub>B*, ist für eine genaue Bestimmung nicht zu empfehlen. Die *Arsensäure* giebt fast identische Resultate. Zur genaueren Bestimmung der beiden Säuren bedient Er sich einer titrirten Barytlösung. Die saure mit Phenolphthaleïn versetzte Flüssigkeit giebt auf Zusatz der Barytlösung zuerst einen gallertigen Niederschlag, der sich aber in der sauren Flüssigkeit rasch in krystallinisches Dibaryumphosphat verwandelt. Die Operation ist beendet, wenn ein Tropfen der Barytlösung eine dauernde Rothfärbung hervorbringt. Die Umwandlung des gallertigen Niederschlages in das krystallinische Dibaryumsalz vollzieht sich bei der Arsensäure besonders rasch.

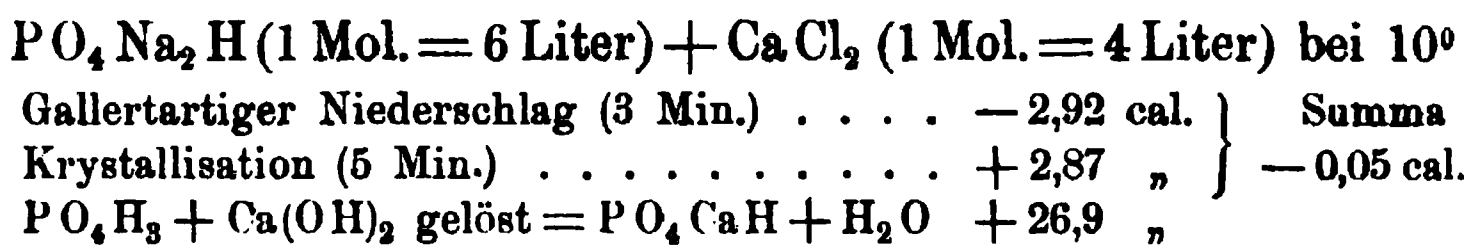
A. Joly<sup>2)</sup> hat über die Bildung der *Dimetallphosphate und verwandter Salze* Untersuchungen angestellt. Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung des *Dinatriumphosphats* auf Metallsalze entweder ein Di- oder Trimetallphosphat entsteht. Mit Silbernitrat bildet sich z. B. das gelbe Trisilberphosphat und die Lösung enthält freie Säure. Bei den Salzen der Erdalkalimetalle des Mangans etc. ist das Endproduct dagegen ein krystallisirtes Dimetallphosphat. Im Augenblick, in welchem man die beiden

---

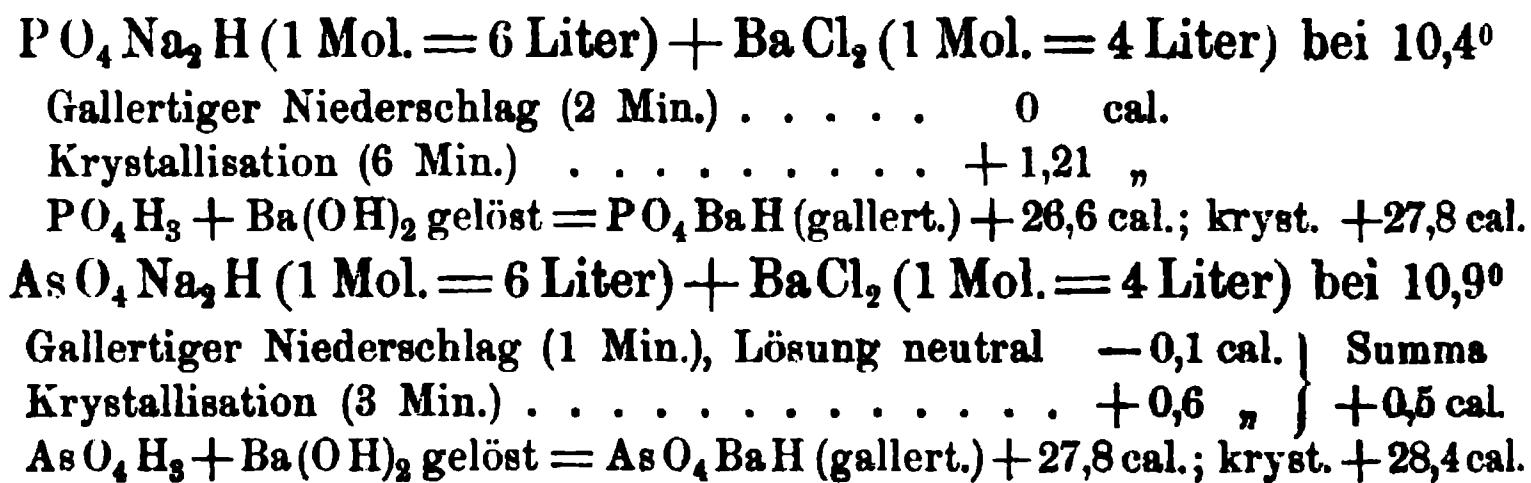
<sup>1)</sup> Vergl. eine Entgegnung von Engel, Compt. rend. 102, 431. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1129.

Flüssigkeiten mischt, beobachtet man die Bildung eines gallertigen Niederschlags, dessen Zusammensetzung bei genügender Verdünnung der Flüssigkeiten nur wenig von der eines Trimetallphosphats sich unterscheidet, während aus der Reaction des Filtrats, sauer gegen Lackmus, neutral gegen Methylorange, die Gegenwart von Monometallphosphat sich ergibt. Die erste Reaction vollzieht sich daher gemäß der Gleichung  $4 \text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 4 \overset{''}{\text{M}}\text{A} = (\text{PO}_4)_2 \overset{''}{\text{M}}_3 + (\text{PO}_4)_2 \overset{''}{\text{M}}\text{H}_4 + 4 \text{Na}_2\text{A}$ , sie entspricht einem unbeständigen Gleichgewichtszustande und es tritt eine zweite Reaction ein, deren mehr oder weniger rascher Verlauf von den mit der Temperatur und Verdünnung veränderlichen Bedingungen der Stabilität abhängt. Die Monometallphosphate des Calciums, Strontiums, Baryums und Mangans werden durch Wasser in ein Dimetallphosphat und freie Säure zersetzt. Die letztere wirkt aber auf das Trimetallphosphat ein und wandelt es gleichfalls in das Dimetallphosphat um. Ist die Stabilität des Monometallphosphats gegen Wasser eine relativ große, wie beim Manganphosphat, so geht die Umwandlung nur sehr langsam von statten, und man erreicht die vollständige Umwandlung nur, wenn man einige Tropfen freier Phosphorsäure hinzusetzt. Da die meisten Dimetallphosphate bei  $100^\circ$  durch Wasser weiter zersetzt werden, so erhält man bei der Fällung der Alkaliphosphate in der Siedhitze zunächst einen gallertigen Niederschlag, der krystallinisch wird, dabei aber ein Trimetallphosphat bleibt. Dieses letztere läßt sich jedoch nur dann erhalten, wenn man es sogleich von der sauren Flüssigkeit abfiltrirt. Stellt man jedoch den Niederschlag mit der Flüssigkeit in der Kälte hin, so findet wieder eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung in das Dimetallphosphat statt. Dies ist der Grund der widersprechenden Angaben, welche über die Zusammensetzung der durch Dinatriumphosphat gebildeten Niederschläge gemacht worden sind. Auch die Fällung des Silberphosphats kann als eine solche betrachtet werden, welche sich in zwei Phasen vollzieht; in der ersten Bildung von Trimetall- und Monometallphosphat, in der zweiten Zersetzung des letzteren in Trimetallphosphat und freie Säure. Die Bildung eines Dimetallphosphats ist hier unmöglich, da sich

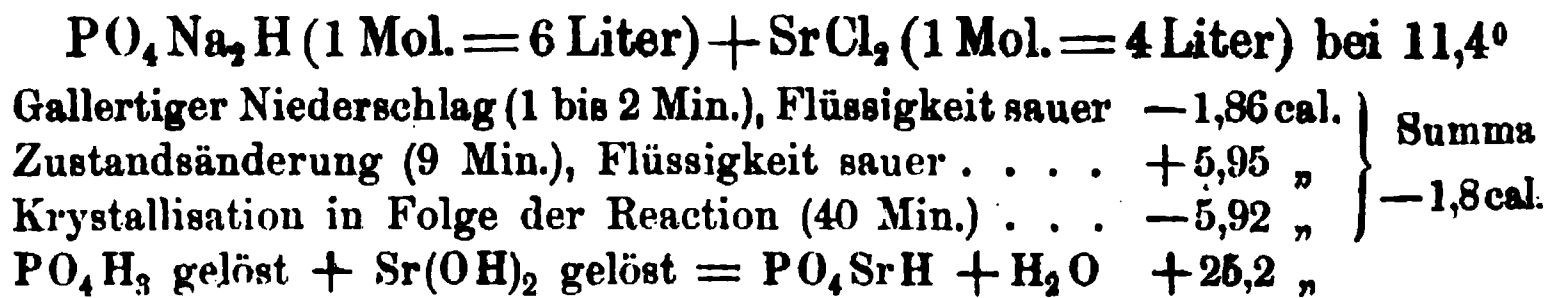
ein solches sofort durch Wasser zersetzt. Nimmt man die doppelte Zersetzung zwischen dem alkalischen Monometallsalz einer zwei-basischen Säure, z. B. Unterphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, und der Lösung eines Metallsalzes vor, so bemerkt man sehr deutlich die unmittelbare Fällung eines Dimetallphosphats, das sich bald ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen körnigen Niederschlag umwandelt, bald als Monometallsalz herauskrystallisirt. Führt man diese Fällungen in einem Calorimeter aus, so lassen sich die verschiedenen Phasen der Reaction durch die thermischen Erscheinungen wahrnehmen<sup>1)</sup>. Die Bildung des *Dicalciumphosphats* zeigt folgende *Wärmetönungen*:



Die Zahl  $-2,92 \text{ cal.}$  scheint anzudeuten, daß der Niederschlag aus  $\text{P O}_4 \text{CaH}$  und  $\frac{1}{2}(\text{P O}_4)_2 \text{Ca}_3$  besteht und daß in der Lösung  $\frac{1}{2}(\text{P O}_4)_3 \text{CaH}_4$  enthalten ist. *Baryumphosphate und -arseniate*. Man erhält zuerst einen gallertartigen Niederschlag und ein gegen Lackmus neutrales Filtrat; nach einigen Minuten krystallisirt *Dibaryumphosphat* bzw. *-arseniat*:



*Distrontiumphosphat*. Die Reaction zeigt drei wohl unterschiedene Phasen; die letzte ist fast immer unvollständig:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1197.

Die erste Phase der Reaction entspricht der Bildung einer Mischung von Di- und Tristrontiumphosphat, die zweite der Umwandlung des colloidalen in krystallisirtes Trimetallphosphat; und die letzte Reaction der Wirkung des Trimetallphosphats auf das Monometallphosphat. — *Dimanganphosphat*. Der anfangs erhaltene gallertartige Niederschlag wandelt sich nur sehr langsam und unvollständig um:



Gallertartiger Niederschlag (3 Min.) . . . . . — 3,41 cal.

Darauf folgt eine geringe Erhebung der Temperatur, die beginnende Krystallisation und Aenderung der Zusammensetzung andeutend. — *Monobaryumhypophosphat*. Mischt man eine Lösung von Mononatriumhypophosphat mit Chlorbaryum, so erhält man sofort einen gallertigen Niederschlag von Dibaryumhypophosphat und eine saure Lösung; nach einiger Zeit wird dieselbe neutral und gleichzeitig bildet sich krystallisirtes Monobaryumsalz:



Gallertiger Niederschlag (2 Min.) . . . . . 0 cal.

Umwandlung des Niederschlags und Krystallisation . . + 2,38 „

$\text{PO}_3\text{H}_2$  gelöst +  $\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$  gelöst =  $\text{PO}_3\frac{\text{Ba}}{2}\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  . . + 17,6 „

Diese Beispiele zeigen zur Genüge die Complicirtheit dieser Reactionen und die Schwierigkeit, zu einem gut definirten Product zu gelangen. Zur Bestimmung der *Verbindungswärme* der Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate etc. wendet Er daher nicht die directe Verbindung des Oxyds mit der Säure, sondern die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure und die entgegengesetzte Reaction der Säure auf das Metallchlorid an.

H. Grandeau <sup>1)</sup> hat Seine <sup>2)</sup> Untersuchungen über die Einwirkung des schmelzenden Kaliumsulfats auf *Metallphosphate* ausführlicher mitgetheilt. Es sind noch die Eigenschaften der erhaltenen Producte nachzutragen. *Calcium-Kaliumphosphat*,

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 193. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 435.

$\text{Ca K P O}_4$ . Weisses Pulver, aus kleinen dendritischen Krystallen gebildet. *Magnesium-Kaliumphosphat*,  $\text{Mg K P O}_4$ . Weisses Pulver, aus spitzigen durchsichtigen zu Gruppen vereinigten Krystallen bestehend. *Zink-Kaliumphosphat*,  $\text{Zn K P O}_4$ . Kleine, spitzige undeutliche Krystalle. *Cadmium-Kaliumphosphat*,  $\text{Cd K P O}_4$ . Sehr kleine, spitzige, strahlig zu kugeligen Massen vereinigte Krystalle. *Baryum-Kaliumphosphat* liess sich bei Silberschmelzhitze nicht erhalten, man erhält stets ein Gemenge von Baryumsulfat und Kaliumphosphat. Erhitzt man jedoch bis gegen  $1500^\circ$ , so bildet sich ein unlösliches Doppelphosphat, das jedoch immer noch mit einer beträchtlichen Menge Baryumsulfat vermischt ist. *Strontium-Kaliumphosphat*,  $\text{Sr K P O}_4$ , erhält man auch nur bei sehr hoher Temperatur als ein undeutlich krystallinisches, weisses Pulver. Das *Aluminium-Kaliumphosphat*, das man auf diesem Wege bereitet, besitzt eine wechselnde Zusammensetzung. Bei sehr hoher Temperatur krystallisiert reine Thonerde (Korund). *Beryllium-Kaliumphosphat*,  $\text{Be K P O}_4$ , zeigt kleine glänzende prismatische Nadeln des orthorhombischen Systems. Bei der Maximaltemperatur entsteht krystallisiertes *Berylliumoxyd* in hexagonalen Blättchen. Ein *Eisenoxyd-Kaliumphosphat* konnte nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. *Nickel-Kaliumphosphat* erhält man auch nur mit Nickeloxydul gemengt. *Kobalt-Kaliumphosphat*,  $\text{Co K P O}_4$ , ist ein glänzend blaues Pulver, aus spitzigen Krystallen oder aus Blättchen bestehend. *Kupfer-Kaliumphosphat* bildet sich als ein, aus unregelmässigen Blättchen bestehendes blaugrünes Pulver, das mehr Phosphorsäure und weniger Kali enthält, als der Formel  $\text{Cu K P O}_4$  entspricht; *Mangan-Kaliumphosphat*,  $\text{Mn K P O}_4$ , als hellrothes Pulver, aus kleinen spitzigen durchsichtigen Kryställchen bestehend. Das *Chromoxyd-Kaliumphosphat* ist sehr schwer zu erhalten. Das hellviolette, aus dendritischen Kryställchen bestehende Pulver scheint eine Mischung des Doppelsalzes  $\text{Cr}_2\text{K}_3(\text{P O}_4)_3$  mit dem ursprünglichen Phosphat zu sein. *Uranxyd-Kaliumphosphat*,  $\text{U O}_2\text{K P O}_4$ , ist ein hellgelbes, wie Schwefelblumen aussehendes Pulver, aus äusserst kleinen, bald tafelförmigen, bald länglichen mehr oder weniger unregelmässigen Krystallen bestehend. Bei einer höheren Temperatur entsteht



**Kaliumuranat** und bei der Maximaltemperatur mehr oder weniger reines Uranoxyd. *Ceriumphosphat*,  $\text{Ce}_2(\text{P O}_4)_2$ , zeigt schön grünlich-gelbe Nadeln, resp. schiefe Prismen mit rhombischer Grundfläche. Spec. Gew. 5,22 bei  $14^\circ$ . *Didymphosphat*,  $\text{Di}_2(\text{P O}_4)_2$ , bildet schöne rothe Nadeln, isomorph mit der Cerverbindung. *Lanthanphosphat*,  $\text{La}_2(\text{P O}_4)_2$ , besteht aus schillernden Nadeln vom gleichen Habitus wie die vorhergehenden.

A. Joly und A. Dufet<sup>1)</sup> haben ein *neues Mononatriumphosphat* und *-arseniat* dargestellt. Concentriert man eine Lösung des Mononatriumphosphats bis zu einem specifischen Gewichte von 1,5 und läßt erkalten, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche doppelt so viel Wasser enthalten als das Salz von Mitscherlich. Ihre Zusammensetzung ist  $\text{NaH}_2\text{P O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, und die Löslichkeit wächst rasch mit der Temperatur. Die Ausscheidung der Krystalle erfolgt sofort, wenn die umgebende Temperatur unter  $+10^\circ$  liegt. Bei  $+20^\circ$  bleibt die Lösung leicht übersättigt. Gewöhnlich genügt jedoch eine Bewegung der Flüssigkeit, um die Abscheidung der Krystalle zu veranlassen. Die Krystalle des Dihydrats halten sich unverändert an der Luft, während die des Monohydrats sich trüben, indem sie oberflächlich in das wasserreichere Salz übergehen. Dieses letztere bildet sich auch, wenn man die zerriebenen Krystalle des Monohydrats mit Wasser befeuchtet. Die Krystalle des neuen Hydrats schmelzen gegen  $60^\circ$ . Im geschlossenen Gefäß zersetzen sie sich bei  $100^\circ$  in Wasser und das Monohydrat, welches sich in Krystallen auszuscheiden beginnt. — Das *Mononatriumarseniat*,  $\text{NaH}_2\text{As O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhält man beim Concentriren der Lösung auf 1,7 spec. Gew.; diese bleibt noch leichter als die obige übersättigt. Beim Berühren mit einem Krystall des Salzes scheidet es sich in ganz gleichen Octaëdern ab, wie das Phosphat; dieselben unterscheiden sich aber leicht dadurch, daß sie an freier Luft verwittern. Die beiden Salze sind isomorph. Ihre Grundform ist ein rhombisches Prisma mit einem Winkel von  $95^\circ 6'$ , dem Axenverhältniß  $a : b = 1 : 1,1579$

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1391.



beim Phosphat;  $94^{\circ} 55'$  und  $a : b = 1 : 1,1818$  beim Arseniat. Die Dichte des Phosphats ist 1,915, die des Arseniats 2,320.

A. Joly <sup>1)</sup> hat die *Phosphate* und *Arseniate* des *Silbers* näher untersucht. Das *Trisilberphosphat*,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , ist amorph; es löst sich leicht schon in der Kälte, noch besser in der Wärme in Phosphorsäure. Die Menge des aufgelösten Salzes hängt bei gleicher Temperatur von dem Gehalte an Säure ab, und steigt bei gleicher Concentration mit Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Phosphorsäure mit weniger als 38 Proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und bei  $80^{\circ}$  mit Silberphosphat gesättigt, scheidet beim Erkalten hellgelbe Krystalle des Trisilberphosphats ab. Die Mutterlauge giebt keine feste Ausscheidung mehr, nimmt aber aufs Neue amorphes Triphosphat auf und scheidet es beim Erkalten wieder krystallisirt ab. Enthält die Phosphorsäure mehr als 40 Proc. Anhydrid, so fallen beim Erkalten farblose Krystalle des *Disilberphosphats*,  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ , aus, welche von einem hexagonalen Prisma sich ableiten, und gewöhnlich in der Form langer vereinigter, in eine rhomboëdrische Spitze endigender Prismen auftreten. In Berührung mit Wasser oder Alkohol färben sich diese Krystalle sofort gelb, indem sie sich in Trisilberphosphat und freie Phosphorsäure zersetzen. Aether verändert sie dagegen nicht, und man kann sie daher mittelst dieses Lösungsmittels von der überschüssigen Phosphorsäure befreien. Zwischen  $110$  und  $150^{\circ}$  verlieren die Krystalle ihr Constitutionswasser und gehen in Pyrophosphat über, das sich durch Wasser nicht mehr gelb färbt. Das *Trisilberarseniat*,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , löst sich viel leichter in der freien Arsensäure als das Phosphat. Enthält dieselbe weniger als 70 Proc.  $\text{As}_2\text{O}_5$ , so setzen sich aus der bei  $80^{\circ}$  gesättigten Säure schwarze, undurchsichtige, sehr glänzende Krystalle des Trisilberarseniats, aus Dodecaëdern bestehend, ab. Löst man das gefällte Arseniat in einer Säure,  $\text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , so erhält man weisse Krystalle des *Mono-Silberarseniats*. Dieselben werden leicht in meßbarer Form erhalten. Nach den Messungen von Dufet sind es schiefrhombische Prismen. Eine Spur von Wasser genügt, um

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1071.

sie in Trisilberarseniat und freie Säure zu zersetzen. Wenig über  $100^{\circ}$  verlieren sie ihr Wasser und gehen in amorphes weißes Metaarseniat über, das sehr langsam das Wasser wieder aufnimmt. Ehe sie jedoch alles Wasser abgeben, erleiden sie eine sonderbare Veränderung; erhitzt man sie rasch, so nehmen sie eine lebhaft rothe Färbung an, was der Umwandlung des Salzes in freie Arsensäure und *Disilberarseniat* zugeschrieben werden muß, denn setzt man zu der Lösung, die beim Erkalten die weißen Krystalle des Monosilberarseniats absetzen würde, noch mehr Silberarseniat und hält die Lösung einige Zeit unter  $100^{\circ}$ , so scheiden sich orangerothe Kryställchen ab, welche unter dem Mikroskop aus hexagonalen Prismen mit rhomboëdrischer Spitze bestehend sich erweisen. Diese Art der Bildung zeigt, daß man es wahrscheinlich mit einer intermediären Verbindung zwischen dem Tri- und Monosilberarseniat zu thun hat. Leider lassen sich die Kryställchen nicht so rein erhalten, um dies durch die Analyse nachweisen zu können.

F. Isambert<sup>1)</sup> machte Angaben über das *Phosphorpentasulfid*. Setzt man eine Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so trübt sich dieselbe nach einiger Zeit; es scheidet sich ein gelblichweißes Pulver ab, welches sich nach einem Jahre in undeutliche Krystalle verwandelt, welche erst bei sehr hoher Temperatur destilliren und aus Phosphorpentasulfid bestehen. Bemerkenswerth ist dabei, daß diese Bildung des Pentasulfids unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet, auch wenn ein Ueberschuß von Phosphor zugegen ist. Den Siedepunkt bestimmte Er zu  $520^{\circ}$ , die Dampfdichte zu 8,0 bei einer dem Erweichungspunkte des Glases nahekommenden Temperatur. — Das *Phosphortrisulfid*,  $P_2S_3$ , welches Er durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor und Schwefel darstellte, und welches Er durch langsames Erkalten des destillirten Productes in zarten Nadeln ähnlich den Schwefelkrystallen erhielt, siedet gegen  $490^{\circ}$ . Die Dampfdichte wurde

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1886.

variabel gefunden: 10,2 bei höherer, 12,0 bei niederer Temperatur, was dem Molekulargewichte  $P_4S_6$  entspricht.

A. L. Stern<sup>1)</sup> hat die Einwirkung des *Broms auf Phosphortrichlorid*<sup>2)</sup> näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Wird Brom zu Phosphortrichlorid hinzugesetzt, so vereinigen sich zwei Atome Brom mit einem Molekül des Chlorids; wird mehr Brom hinzugefügt, so wird noch ein Atom Chlor durch Brom ersetzt und es bildet sich die Verbindung  $PCl_2Br_3$ . Setzt man noch mehr Brom hinzu, so vereinigt sich dasselbe zum Theil mit diesem Product und es entsteht der Körper  $PCl_2Br_5$ . Bei niederer Temperatur kann sogar noch mehr Brom damit in Verbindung treten. Die Anzahl der Halogenatome, welche mit einem Atom Phosphor sich verbinden können, hängt von der Temperatur ab. Bei 13 bis 15° kann sich ein Atom Phosphor bei Gegenwart von 15 Atomen Halogen nur mit 7 derselben verbinden, während unterhalb 10°, wenn nur 11 Halogenatome zugegen sind, 10 davon von dem Phosphor zu einer über 10° dissociirbaren Verbindung vereinigt werden. Alles Chlor des Trichlorids kann durch Brom, selbst wenn es monatelang in grossem Ueberschuss damit in Berührung ist, nicht ersetzt werden. Fügt man jedoch eine kleine Menge Jod hinzu, so wird eine viel grössere Quantität des Chlors displacirt.

H. Moissan<sup>3)</sup> machte noch einige weitere Angaben über das *Phosphorpentafluorid*<sup>4)</sup>. Beim Hindurchschlagen schwacher elektrischer Funken wird das Gas, wie schon Thorpe<sup>5)</sup> fand, nicht zersetzt. Durch Funken jedoch von 15 bis 20 cm Länge tritt Zersetzung ein. Die Glasröhre läuft an, das absperrende Quecksilber verliert seinen Glanz und das Volumen des Gases vermindert sich. Unter dem Einflusse der mächtigen Inductionsfunken zersetzt es sich in *Phosphortrifluorid* und Fluor und das letztere verbindet sich mit dem Silicium des Glases zu Sili-

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 815. — <sup>2)</sup> Vergl. Gladstone, JB. f. 1849, 243; Wichelhaus, JB. f. 1868, 148; Friedel u. Ladenburg, JB. f. 1867, 569; Michaelis, JB. f. 1872, 198, 200; Prinvault, JB. f. 1872, 199; Geuther, JB. f. 1876, 204. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 1257. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 442; f. 1884, 362. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 207.

*ciumfluorid*. Wird das Phosphorpentafluorid mit überschüssigem Phosphordampf zur Rothgluth erhitzt, so bildet sich kein Phosphortrifluorid, während bekanntlich das Phosphorpentachlorid auf diese Weise in Trichlorid verwandelt wird. Schwefeldämpfe und Jod sind gleichfalls ohne Einwirkung. In Glasgefäßen, bei Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit aufbewahrt, greift es langsam das Glas an, es verwandelt sich in Siliciumfluorid und *Phosphoroxylfluorid*, während die Alkalien des Glases einen Theil des Phosphors als Phosphate oder Fluorphosphate binden. Es ist deshalb sehr schwer, das Phosphorpentafluorid längere Zeit aufzubewahren. Zur Analyse läßt man entweder eine in einem Platinmase abgemessene Menge des Pentafluorids von Kalilauge aufnehmen, fällt die Lösung in einem Platintiegel mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat und ermittelt in dem Niederschlage die Phosphorsäure in bekannter Weise, oder man mißt das Phosphorpentafluorid in einer Glasröhre ab, läßt es von der Kalilauge absorbiren, dampft die Lösung, mit etwas reiner Kieselsäure versetzt, zur Trockne ab, erhitzt die Salzmasse mit concentrirter Schwefelsäure, bis die weißen Dämpfe der letzteren auftreten, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat.

Derselbe<sup>1)</sup> hat die Einwirkung der *Phosphorfluoride* auf *erhitztes Platin* näher untersucht. Erhitzt man in einer Platinröhre befindlichen Platinschwamm in einem Strome von *Phosphortrifluorid*, so wird das letztere vollständig absorbirt, wenn der Gasstrom langsam hindurchgeführt wird. Unterhält man jedoch einen raschen Gasstrom, so entsteht ein an der Luft rauchendes Gasgemisch, welches eine kleine Menge Phosphorpentafluorid enthält, was andeutet, daß eine kleine in Freiheit gesetzte Menge Fluor sich mit dem überschüssigen Trifluorid verbunden hat. Das erhaltene Gasgemisch zeigt einige besondere Reactionen. Es macht Jod aus Jodkalium frei und greift Quecksilber wie Glas an. Werden dieselben Versuche mit Phosphorpentafluorid wiederholt, so zeigen sich ganz analoge Resultate.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 763.

Er hält es daher für wahrscheinlich, daß bei dieser Zersetzung der Phosphorfluoride durch Platin freies Fluor entstanden sei. Das Platin hält jedoch, wie man sich leicht überzeugen kann, nicht allein den Phosphor, sondern auch das Fluor zurück.

Nach A. Guntz<sup>1)</sup> wird das *Fluorblei* durch alle Chloride der Nichtmetalle, wie *Chlorkohlenstoff*, *Chlorschwefel*, *Chlorphosphor*, *Phosphoroxychlorid* etc., unter Bildung von Chlorblei und eines entsprechenden Fluorids zersetzt. Die Methode eignet sich namentlich zur Darstellung des *Phosphoroxyfluorids*.

Coloriano<sup>2)</sup> hat verschiedene *krystallisirte Arseniate* dargestellt. Durch Erhitzen von gefälltem *Nickelarseniat* mit Wasser auf 235 bis 260° wird ein Theil krystallisirt erhalten und kann von noch unverändertem amorphem Salz durch Schlämmen befreit werden. Jenes zeigt hellgrüne, hexagonale, häufig sternförmig gruppirte Prismen von der Zusammensetzung  $\text{AsO}_4\text{Ni}(\text{NiOH})$ ; sie sind sehr hart und werden schwierig von Säuren und Alkalien angegriffen. Dasselbe Arseniat entsteht auch beim Erhitzen von Nickelcarbonat mit Arsensäure. Erhitzt man die bei der Digestion von Nickelcarbonat mit Arsensäure entstehende Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf 225 bis 240°, so erhält man zwei Arten von Krystallen: leichtere, obenschwimmende, sehr feine hellgrüne Nadeln,  $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{NiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und schwerere, dunkler gefärbte, apfelgrüne, hexagonale Blättchen,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NiO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Erhitzt man auf 240 bis 265°, so bildet sich eine andere Verbindung in linsenförmigen Krystallen. Erhitzt man die auf analoge Weise erhaltene Lösung des sauren *Kobaltarseniats* auf 235°, so erhält man hellrosenrothe Nadeln,  $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{CoO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bringt man eine Lösung von überschüssigem Kobaltnitrat mit Trinatriumarseniat auf 180°, so entsteht das basische Salz,  $\text{AsO}_4\text{Co}(\text{CoOH})$ , in rhombischen, blauen und violett-rothen Dichroismus zeigenden Prismen. Das saure *Cadmiumarseniat*,  $\text{AsO}_4\text{CdH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CdO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man bei der Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Cadmium

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 58. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 241, 709; Compt. rend. 103, 273.

auf 200° und Kochen der hierbei resultirenden Lösung mit Wasser als eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung. Normales *Aluminiumarseniat*,  $(\text{AsO}_4)_2\text{Al}_2$ , gewinnt man beim Erhitzen von Aluminiumsulfat mit Trinatriumarseniat auf 200° in dicken verlängerten Linsen, welche in der Richtung der grossen Axe an den Enden zugespitzt sind. Normales *Mercurioarseniat* wird erhalten beim Erhitzen von metallischem Quecksilber mit Arsensäurelösung auf 230°. Es bildet rhombische Prismen, welche einen bemerkenswerthen Dichroismus zeigen. Durch Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Zink wird eine Lösung erhalten, welche beim Verdünnen mit Wasser und Aufkochen einen weissen gallertartigen Niederschlag bildet, der durch die längere Einwirkung des Wassers sich in eine gut krystallisirbare Verbindung umwandelt. Ihre Zusammensetzung entspricht dem *Dizinkarseniat*,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Es krystallisirt in ortho- oder klinorhombischen Prismen und ist identisch mit der von Debray<sup>1)</sup> durch Digestion der mittelst Zinksulfat und Ammoniumarseniat erhaltenen Fällung mit Wasser und der von Demel<sup>2)</sup> durch Behandeln von Zinkcarbonat mit Arsensäure dargestellten Verbindung. Die von Demel beobachtete Zersetzung mit Wasser unter Bildung eines basischen Salzes,  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , konnte Er jedoch nicht beobachten. In der Kälte wirkt das Wasser nicht merkbar ein. Bei längerem Kochen mit viel überschüssigem Wasser erhielt Er das schon von Friedel<sup>3)</sup> dargestellte, in Prismen mit aufgesetzten Pyramiden krystallisirende Salz von der Zusammensetzung des natürlich vorkommenden *Adamins*,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Behandelt man die bei der Digestion von Mangancarbonat mit Arsensäurelösung resultirende Flüssigkeit mit kochendem Wasser in der Siedehitze, so scheidet sich zunächst ein gallertartiger Niederschlag ab, der sich rasch in eine gut krystallisirte Verbindung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  umwandelt, die bei längerem Kochen mit Wasser in prismatische Krystalle eines *basischen Mangamarseniats*,  $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , übergeht. Erhitzt man die Verbindung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit Wasser im zuge-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1864, 131. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 273, 274. — <sup>3)</sup> JB. f. 1866, 949.

schmolzenen Rohre auf  $150^{\circ}$ , so erhält man einen krystallisirten Körper  $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h. ein Salz, das 3 Mol. Wasser weniger enthält als das vorhergehende. Das *neutrale Manganarseniat*,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Mangansulfat mit Trinatriumarseniat auf  $175^{\circ}$ . Es bildet feine kastanienbraune Nadeln. — Das saure *Kupferarseniat*,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das man beim Stehenlassen der durch Digeriren von Kupfercarbonat mit Arsensäurelösung erhaltenen Flüssigkeit in hellblauen glänzenden Blättchen abgeschieden erhält, wandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine basischere, dem Adamin entsprechende Verbindung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  um, welche in olivfarbigen Octaëdern des Olivenits krystallisirt.

Durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Arsensäurelösung auf 180 bis  $200^{\circ}$  hat Derselbe <sup>1)</sup> ein *Kupferarseniat*,  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CuO}$ , in dünnen Blättchen oder Prismen erhalten.

Ch. Blarez <sup>2)</sup> hat die *Neutralisationswärme* der *Arsensäure* durch *Kalk-* und *Strontianwasser* bestimmt. Dieselbe beträgt auf 1 Mol. Arsensäure

für das 1. Aequivalent	Kalk	14,5,	Strontian	14,17
" " 2.	" "	12,5,	" "	12,33
" " 3.	" "	2,52,	" "	3,88
" " 4.	" "	0,28,	" "	1,03
" " 5.	" "	0,25,	" "	1,03

Wird der Niederschlag bis zur Neutralität der filtrirten Flüssigkeit gewaschen, so besitzt der Rückstand die Zusammensetzung eines Trimetallarseniats. Diese leichte *Dissociation* der basischen *Kalk-* und *Strontianarseniate* unterscheidet diese Verbindungen von den unter gleichen Verhältnissen mit der Phosphorsäure gebildeten.

L. W. McCay <sup>3)</sup> erhielt reines *Arsenpentasulfid*, als Er die Lösung eines Alkaliarseniats stark mit Salzsäure ansäuerte, mit Schwefelwasserstoffgas sättigte und die dicht verschlossene Flasche

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 707. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 639. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 287.



eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzte. Der citrongelbe Niederschlag ist frei von Arsentrisulfid; er enthält nur etwas beigemengten Schwefel, welcher von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs stammt. Kocht man die Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs und wendet man zum Auffüllen der Flasche ausgekochtes Wasser an, so kann man auch diese Beimengung vermeiden. Dem Arsenpentasulfid wird durch Schwefelkohlenstoff kein Schwefel entzogen. Es löst sich vollkommen klar in Ammoniak ohne Abscheidung von Schwefel. Die ammoniakalische Lösung giebt, mit überschüssigem Silbernitrat geschüttelt, ein Filtrat, aus welchem Salpetersäure rothbraunes Silberarseniat fällt.

R. Schneider<sup>1)</sup> hat versucht, eine dem Wismuth- und Antimonjodosulfuret,  $\text{BiJS}$  und  $\text{SbJS}$ <sup>2)</sup>, entsprechende *Arsenverbindung* durch Auflösen von Schwefelarsen in schmelzendem Jodarsen darzustellen, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Erhitzt man Dreifach-Schwefelarsen mit überschüssigem Jodarsen, so erfolgt zwar vollständige Lösung des Schwefelmetalls, aber die Lösung erstarrt zu einer vollkommen amorphen Masse. Auffallend ist, daß schon eine relativ kleine Menge von Schwefelarsen das Jodarsen amorph erstarren macht. Diese Beobachtung erinnert an das Verhalten des Arsentrisulfids, auch dem Realgar, das für sich stets krystallinisch erstarrt, die Krystallisationstendenz zu nehmen<sup>3)</sup>. Befriedigendere Resultate hatte Er früher<sup>4)</sup> mit Realgar erhalten. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Mol. *Realgar* und 2 At. Jod vorsichtig bei Luftabschluß, so schmilzt die Masse, ohne daß Joddampf auftritt, zu einer dunkelrubinrothen Flüssigkeit, die zu einer glasartigen amorphen Masse erstarrt. Da dieselbe bei ihrer Bildung kein Jod verliert, da sie ferner an Schwefelkohlenstoff kein Jod abgiebt, so muß man annehmen, daß sich das letztere mit den Elementen des Realgars verbunden hat und daß man sie als *Arsenjodosulfuret*,  $\text{AsJS}$ , betrachten kann. Der amorphe Charakter, sowie die Thatsache, daß man sie auch

---

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 34, 505. — <sup>2)</sup> R. Schneider, JB. f. 1860, 174 u. 179. — <sup>3)</sup> Hausmann, JB. f. 1850, 317. — <sup>4)</sup> JB. f. 1881, 197.



durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsentrijodid erhalten kann, macht es wahrscheinlich, daß hier eine *Verbindung*  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{AsJ}_3$  vorliegt. Die Verbindung bildet eine vollkommen amorphe glasige Masse von muscheligem Bruch und dunkelrubinrother bis rothbrauner Farbe. Sie erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Bei  $100^\circ$  fängt sie an zu erweichen, darüber hinaus erhitzt, wird sie dünnflüssig und läßt sich bei noch höherer Temperatur destilliren, wobei eine partielle Zersetzung in Jodarsen und Schwefelarsen eintritt. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, an heißes Wasser giebt sie langsam Jodarsen ab. Von Salzsäure wird sie nur schwach und langsam angegriffen, etwas kräftiger von Salpetersäure und Königswasser, wobei Jod resp. Chlorjod auftritt. Von Kalilauge wie auch von Ammoniak wird sie leicht und vollständig gelöst unter Bildung von Jodkalium, Kaliumarsenit und -thioarsenit. Mit salpetersaurem Silberoxyd, schneller mit einer ammoniakalischen Lösung desselben, wird es in Jodsilber, Schwefelsilber und arsenigsaures Silber zerlegt. — Einen anderen Verlauf nimmt die Reaction, wenn man eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf *Realgar* wirken läßt. Um das letztere völlig zum Verschwinden zu bringen, gebraucht man auf 1 Mol. nahezu 6 At. Jod. Ueberläßt man die so erhaltene Lösung der Verdunstung, so erhält man zuerst Krystallisationen von Jodarsen, während zuletzt zahlreiche, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte Schwefelkrystalle abgeschieden werden. Die Einwirkung des Jods auf das Realgar vollzieht sich unter den oben angedeuteten Bedingungen nach der Gleichung  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{J}_6 = 2 \text{AsJ}_3 + \text{S}_2$ . Schließlich bemerkt Er noch, daß dieselbe Zersetzung auch stattfindet, wenn man Realgar und Jod im Verhältniß von  $\text{As}_2\text{S}_3 : 6 \text{J}$  zusammenschmilzt.

Fr. Rüdorff<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über die von Emmet zuerst dargestellten, später von Harms<sup>3)</sup> und neuerdings von Schiff und Sestini<sup>4)</sup> untersuchten Verbindungen des Arsen-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2668. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 452. — <sup>3)</sup> JB. f. 1857, 354. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1885, 451.

*trioxyds mit Jod-, Brom- und Chlorkalium* ausführlicher mitgetheilt. Im krystallisirten Zustande erhält man dieselben, wenn man Kaliumarsenit in Wasser löst, durch die Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure leitet, erhitzt und das Halogenkalium zusetzt. Die Lösung läßt man in einer Krystallisirschale langsam erkalten, wobei sich die Verbindungen in an der Gefäßwand fest ansitzenden, glänzenden, spröden und harten Krystallen abscheiden. Die letzteren haben die Eigenschaft, Mutterlauge einzuschließen, und da dies auch bei den von Schiff und Sestini erhaltenen amorphen Niederschlägen der Fall ist, so erklärt sich der verschiedene Wassergehalt der Verbindungen. Beseitigt man jedoch diese Fehlerquelle und bringt den noch anhaftenden Alkaligehalt bei der Analyse in Abzug, so sind die Verbindungen wasserfrei. Die Zusammensetzung der *Jodkaliumverbindung* ist  $\text{KJ} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ , die der *Bromkaliumverbindung*  $\text{KBr} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Die *Chlorkaliumverbindung*  $\text{KCl} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$  ist etwas schwieriger darzustellen, da mit derselben leicht noch eine zweite Chlorverbindung,  $\text{KCl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ , herauskrystallisirt. Wenn man aber vorher die Kaliumarsenitlösung in der Siedehitze mit arseniger Säure sättigt und dann noch Kohlensäure durch die Lösung leitet, ehe man die Chlorkaliumlösung hinzufügt, so erhält man ein reines Präparat. Die zweite Verbindung erhält man leicht, wenn man durch eine Lösung von Kaliumarsenit so lange Kohlensäure leitet, bis der größte Theil des freien Alkali's gesättigt ist, und diese Lösung mit einer Chlorkaliumlösung von Zimmertemperatur vermischt, wobei sich ein weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag abscheidet, der sich beim mäßigen Erwärmen in der Mutterlauge wieder löst und bei langsamem Erkalten in perlgänzenden Blättern herauskrystallisirt. Krystallisirt man diese Verbindungen aus Ammoniak um, so erhält man Krystalle, welche den ursprünglichen durchaus ähnlich sehen, in denen aber zum Theil das Kalium durch Ammonium ersetzt war. Sättigt man Ammoniakflüssigkeit mit *arseniger Säure* und löst *Jodammonium* darin auf, so erhält man Krystallkrusten von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Analog läßt sich auch die *Bromammoniumverbindung*  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$  und die *Chlorammoniumverbindung*  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$  erhalten.

R. Anschütz und P. N. Evans<sup>1)</sup> haben beobachtet, daß das *Antimonpentachlorid* unter vermindertem Druck ohne merkliche Zersetzung siedet. Der Siedepunkt des *Antimontrichlorids* liegt unter 23 mm Druck bei 113,5°, unter 14 mm bei 103°; der Siedepunkt des *Antimonpentachlorids* erheblich niedriger, unter 22 mm Druck bei 79°, unter 14 mm bei 68°.

A. Ditte<sup>2)</sup> hat die Einwirkung des Schwefelkaliums auf *Antimontrisulfid* näher untersucht. Behandelt man Antimonsulfür mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium, so löst sich viel davon auf und beim Eindampfen erhält man große, durchsichtige, schwach gelbliche octaëdrische Krystalle des Körpers  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}$ . Kaltes Wasser zersetzt dieselben unter Wegnahme von Schwefelkalium und Bildung eines orange gefärbten Niederschlags. Nimmt man eine weniger concentrirte Lösung des Schwefelkaliums, so kann das obige Doppelsulfür sich nicht bilden; es entsteht aber eine an Schwefelalkali ärmere, in Wasser wenig lösliche Verbindung. Im Vacuum verdampft, setzt diese Lösung bald kleine, hellrothe, durchsichtige, prismatische Krystalle ab, von der Zusammensetzung  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Doppelsulfür wird leicht durch das Licht verändert. Die Krystalle bräunen sich am Tageslicht und werden im Sonnenlicht oberflächlich schwarz. Schmilzt man in passenden Verhältnissen Schwefelantimon, Potasche und Schwefel zusammen, so erhält man eine Masse, die langsam erkaltet, beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser rothe durchsichtige Krystalle der Formel  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}$  zurückläßt, welche durch mehr Wasser zersetzt werden. Ohne eine Doppelverbindung zu geben, verändert das Schwefelkalium das Antimonsulfür auf bemerkenswerthe Weise. Bringt man zu rothem, in Wasser suspendirtem Antimonsulfür einige Tropfen Schwefelkaliumlösung, so verändert sich dessen Farbe nach und nach, es selbst verwandelt sich nach einigen Augenblicken in eine compacte, braunrothe, leberfarbige Gallerte, welche in überschüssigem Alkali mit gelber Farbe löslich ist. Setzt man nur

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1894; Chem. Soc. J. 49, 708. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 168, 212.

eine Spur von Schwefelkalium zu, so muß man einige Minuten warten, ehe man die Umwandlung eintreten sieht, und es bedarf einiger Stunden, bis die Masse in eine kaum zusammenhängende Gallerte übergeht. Jede bei Ueberschuß von Schwefelantimon gebildete Lösung ist gelb gefärbt und wird durch Wasser zersetzt. Ein Ueberschuß des letzteren färbt sie mehr oder weniger tief roth; je nach der Concentration und nach einem gewissen Zeitraum, der von einigen Minuten bis 24 Stunden variiren kann, geht sie in eine durchsichtige, orange- bis carminroth gefärbte Gallerte über. Diese Umwandlung findet niemals statt, wenn das Schwefelkalium im Ueberschuß vorhanden war. Nimmt man in Wasser suspendirtes rothes Schwefelantimon und fügt einige Tropfen Schwefelkalium hinzu, so bildet sich ein weicher Teig, welcher roth wird. Setzt man nun mehr Schwefelkalium hinzu, um den größten Theil des Schwefelantimons zu lösen, filtrirt und theilt die hellgelbe Flüssigkeit in vier Theile, so lassen sich folgende Beobachtungen machen: Der erste Theil in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, bleibt unverändert. Der zweite Theil, der Luft ausgesetzt, setzt bald einen orangerother Niederschlag in feinen Nadeln des *Doppelsulfürs*,  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}$ , ab, der sich in dem Masse bildet, als der Sauerstoff das Schwefelkalium oxydirt. Der dritte Theil, mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, wird himbeerroth und geseht nach einigen Secunden. Der vierte Theil, mit einem Tropfen Schwefelkalium versetzt und dann mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, färbt sich nicht, auch nach Tagen nicht, wenn man ihn im geschlossenen Gefäße aufbewahrt. An der Luft oxydirt der Sauerstoff allmählich das überschüssige Schwefelalkali. Die Färbung tritt an der Oberfläche ein und schreitet durch die ganze Masse fort und endlich wird die Flüssigkeit roth und gelatinirt. Verdampft man die mit Schwefelantimon gesättigte und dann mit einigen Tropfen Schwefelkalium versetzte Lösung im Vacuum, so erhält man die Krystalle  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bald frei, bald in Haufen gruppirte. Wenn in Folge der Verdampfung die Mutterlauge immer reicher an Schwefelkalium wird, so entstehen schließlich die Krystalle  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}$ . Das Schwefelkalium kann,

wie man sieht, zur Bildung von *colloidalem Schwefelantimon* <sup>1)</sup> Veranlassung geben. Bringt man wasserhaltiges Schwefelantimon zu einer concentrirten und mit Schwefel gesättigten Lösung von Schwefelkalium, so löst sich das erstere und es scheiden sich gelbe Flocken ab, welche aus Schwefel bestehen, während gleichzeitig die Lösung ihre rothe Farbe verliert. Das Antimonsulfür zersetzt das Kaliumsulfid, indem sich das Doppelsalz mit dem Monosulfid bildet. Dieselben Doppelverbindungen lassen sich auch mit wasserfreiem Schwefelantimon erhalten.

Derselbe <sup>2)</sup> machte noch weitere Angaben über das Verhalten des *Schwefelantimons*. Das rothe gefällte Schwefelantimon löst sich in der Kälte in genügend concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher die Flüssigkeit sättigt. Zwischen Chlorantimon und Schwefelwasserstoff einerseits, Schwefelantimon und Salzsäure andererseits finden daher umgekehrte und reciproke Wirkungen statt, die zur Entstehung von *Chlorosulfiden*, *Chlorhydraten* etc. führen. Es tritt ein besonderer Gleichgewichtszustand ein, der durch Erwärmen oder Verdünnen der Lösung aufgehoben wird. Operirt man in der Wärme, so findet dasselbe statt, jedoch werden die Hydrate des Chlorwasserstoffs leichter dissociirt, da der Schwefelwasserstoff sich in geringerer Menge löst. Die Salzsäure ist bestrebt, das Sulfür zu zersetzen, der Schwefelwasserstoff, es wieder zu bilden; es tritt ein Moment ein, wo die Bedingungen der Temperatur solche werden, daß der Schwefelwasserstoff nicht mehr entstehen kann, und man sieht dann das wasserfreie krystallisirte Schwefelantimon auftreten. Auch wenn man das amorphe gefällte Schwefelantimon mit verdünnter Salzsäure kocht, beobachtet man zunächst nur einen langsamen Angriff des Sulfürs unter Schwefelwasserstoffentwicklung. In dem Maße, als sich die Lösung concentrirt, wird der Angriff erleichtert, und bald sieht man auch durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das gelöste Antimonchlorür Krystalle von Schwefelantimon entstehen. Kocht man weiter, so concentrirt sich die Lösung immer mehr, die Gleichgewichtsbedingungen verändern

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 412. — <sup>2)</sup> Compt rend. 102, 212.

sich jeden Augenblick, und da das amorphe Sulfür leichter angegriffen wird, als das krystallisirte, so giebt die umgekehrte Reaction immer mehr von letzterem, so daß nach einiger Zeit der orange-farbige Niederschlag vollständig in das graue *krystallisirte Sulfür* verwandelt ist. Die Bildung dieser Krystalle tritt ein, wenn in der Lösung 54 g HCl im Liter enthalten sind. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man ein analoges Resultat. — Schwefelsäure wirkt erst in stärkerer Concentration auf das amorphe Schwefelantimon ein, es zeigt sich eine wenig reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die von Peligot beschriebenen Sulfate beginnen sich zu bilden. Sobald aber der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff auf diese einwirken kann, stellt sich das Gleichgewicht her, und es beginnt, wie bei der Chlorwasserstoffsäure, die Abscheidung krystallisirten Schwefelantimons. — Das *specifische Gewicht des Schwefelantimons* ist etwas verschieden, je nach der Bereitungsweise. Das des natürlich vorkommenden, nicht ganz reinen schwankt zwischen 4,6 und 4,7, das des durch Zusammenschmelzen erhaltenen ist 4,892, das des auf nassem Wege dargestellten ist 5,012. Berechnet man dasselbe aus der Dichte der Bestandtheile ( $\text{Sb} = 6,72$ ;  $\text{S} = 2,0$ ), so findet man 4,0. Die Verbindung von Antimon und Schwefel ist daher von einer beträchtlichen Contraction begleitet, was mit der stark exothermischen Natur dieses Sulfürs übereinstimmt. Nach Fuchs<sup>1)</sup> soll das geschmolzene Schwefelantimon, in Wasser gegossen, amorph erstarren und ein orangerotes Pulver geben. Nach Seinen Beobachtungen hat jedoch das in Wasser gegossene Schwefelantimon dasselbe Aussehen, wie das krystallisirte und liefert ein fast schwarzes Pulver. Nur das specifische Gewicht ist etwas geringer, 4,17 bis 4,593. Bezüglich des rothen Antimonsulfürs giebt Er an, daß es Ihm nicht gelingen konnte, dasselbe wasserfrei zu erhalten. Im trockenen Vacuum hält es immer noch 2 Mol. Wasser zurück, die es bei 100° verliert, indem es aber zugleich in das krystallisirte Sulfür übergeht.

Ch. Soret<sup>2)</sup> hat das specifische Gewicht des *Natriumsulfantimoniats* (Schlippe'sches Salz),  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , bestimmt.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 31, 578. — <sup>2)</sup> Arch. ph. nat. [3] 16, 468.

Sehr reine Krystalle hatten 1,864. Handelswaare von Schuchardt, weniger durchsichtig, 1,830. Das Mittel aus einer grösseren Anzahl von Bestimmungen war 1,839; doch ist Er geneigt, der ersten Zahl eine grössere Genauigkeit beizulegen.

Cl. Winckler<sup>1)</sup> hat in dem *Argyrodit*,  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ , einem 1885 auf „Himmelsfürst Fundgrube“ unweit Freiberg aufgefundenen Silbererz, ein neues, nicht metallisches Element, dem von Mendelejeff prognosticirten Ekasilicium des periodischen Gesetzes entsprechend, entdeckt und demselben den Namen *Germanium* beigelegt. Später machte Er<sup>2)</sup> ausführliche Angaben über das Vorkommen, Abscheidung und Eigenschaften desselben. Zur Abscheidung aus dem Argyrodit wird das möglichst fein zerriebene Material mit dem nämlichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirter Soda und Schwefelblumen innig gemengt und in einem hessischen Tiegel der Schmelzung bei mässiger Rothglühhitze unterworfen, wobei die Erhitzung anfänglich, damit kein Uebersteigen eintritt, sehr behutsam vorgenommen werden muß. Ist alles eingetragen, so wird das Ganze noch eine Stunde im glühenden Fluß erhalten und der dünnflüssige Tiegelinhalt in einen vorgewärmten eisernen Mörser ausgegossen. Die Schmelze bestand nach dem Erkalten aus zwei Schichten, einem unteren, strahlig-krystallinischen, silber- und eisenreichen Stein und einer oberen Schicht von Natriumpolysulfid, das Germanium in wasserlöslicher Form enthaltend. Die Schmelze wurde in noch warmem Zustande gepulvert, mit Wasser ausgekocht, der Rückstand von Neuem mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen und wie oben behandelt, wodurch eine weitere Quantität Germanium in Lösung überging. Eine dritte Schmelzung giebt nur noch eine geringe Ausbeute an Germanium. Erhöht man von Anfang an den Soda-Schwefelzuschlag, so kann man mit einer Schmelzung auskommen, aber die flüssige Masse wirkt dann sehr angreifend auf den Tiegel ein. Die beim Auskochen der Schmelzen entstehende Schwefelnatriumlösung enthält neben Germanium nicht

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 210. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 177; Monit. scientif. [3] 16, 405; Chem. News 54, 136.



unbeträchtliche Mengen *Arsen* und *Antimon*, welche man durch genaue Neutralisation der Schwefelnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung bringt. Man läßt den aus Schwefel und den Sulfiden des Arsens und Antimons bestehenden Niederschlag absitzen, fällt aus der abgegossenen, weißlich getrübbten Flüssigkeit das Germaniumsulfid durch reichlichen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den vollkommen weissen, sehr voluminösen Niederschlag ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem und mit  $\frac{1}{4}$  seines Vol. gesättigter Salzsäure versetztem Wasser, schliesslich mit 90 proc., vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol aus, röstet das weisse, lockere *Germaniumsulfid* bei niedriger Temperatur, erwärmt mit concentrirter Salpetersäure, und glüht nach dem Abrauchen des Säureüberschusses stark, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Den Rest der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure entfernt man durch wiederholtes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen. Man kann die Ausfällung des Germaniumsulfids auch durch stark überschüssige Schwefelsäure und die Auswaschung mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure bewirken. In diesem Falle braucht man den abgespülten Niederschlag nur abzdampfen, und die reichlich vorhandene Schwefelsäure abzurauchen, wobei das Sulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Oxyd übergeht, welches man nur noch mit Ammoniak zu glühen braucht. Diese Methode ist daher einfacher und bequemer als die erstgenannte. Dagegen scheint Schwefelsäure das Germaniumsulfid nicht so vollständig auszufällen, wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene *Germaniumoxyd* kann im Wasserstoffstrome reducirt werden. Für die Reduction gröfserer Mengen knetet man es mit 10 bis 15 Proc. Stärke zusammen und glüht in einem geschlossenen Porcellantiegel, den man in einen gröfseren mit Kohle ausgefüllten hessischen Tiegel eingesetzt hat. Man erhält so das *Germanium* als dunkelgraues Pulver, das man im Hempel'schen Gasofen unter Beigabe von Borax als Schmelzzuschlag leicht zum Regulus zusammenschmelzen kann. Ohne diesen Zuschlag schmilzt es schwer zusammen, auch



erleidet man leicht Verlust durch Verflüchtigung. Sein Schmelzpunkt liegt etwas niedriger, als der des Silbers, sein Verdampfungspunkt scheint nur wenig über seinem Schmelzpunkte zu liegen. Das geschmolzene Germanium erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Manchmal bilden sich ausgebildete reguläre Octaëder mit 3 bis 4 mm Kantenlänge. Es ist ungemein spröde und läßt sich daher auch nicht als Regulus von den Tiegelwänden oder der Boraxdecke ablösen, sondern zerklüftet und spaltet sich allenthalben. Es besitzt schönen Metallglanz, grauweiße Farbe, weißer als diejenige des Zirkoniums. Das spezifische Gewicht ist nach Mann bei  $20,4^{\circ}$  gleich 5,469. Erhitzt man ein Stück Germanium auf der Kohle vor dem Löthrohr, so schmilzt es unter Ausstoßung eines weißen Rauchs und Bildung eines weißen Beschlags zu einer glänzenden Kugel, welche in treibende Bewegung geräth, und beim Auffallen auf eine Papierunterlage, ähnlich dem Antimon, in viele kleine rotirende Kügelchen zerspringt. Auf Platinblech erhitzt, legirt es sich mit demselben. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht, von Königswasser leicht gelöst; Salpetersäure verwandelt es unter Stickoxydentwicklung in ein weißes Oxyd, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von schwefliger Säure. Concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung, mit schmelzendem Kalihydrat, sowie mit Salpeter und chlorsauren Salzen findet eine lebhafte Verpuffung statt. Das *Atomgewicht*, durch Titrirung des Chlors im Germaniumtetrachlorid nach Volhard's Methode ermittelt, ergab im Mittel  $\text{Ge} = 72,32$ , welches sowohl mit dem von Mendelejeff für das Ekasilicium berechneten, als auch mit dem von Lecoq de Boisbaudran aus der Wellenlänge der glänzendsten im Blau und Violett gelegenen Linien seines Funkenspectrums abgeleiteten übereinstimmt. Die *specifische Wärme* ist nach L. F. Nilson und O. Pettersson 0,0737 (im Wasserdampf), 0,0772 (im Nitrobenzol-), 0,0768 (im Diphenylamin-), 0,0757 (im Schwefeldampf), woraus sich die Atomwärme zu 5,33 bis 5,58 berechnet. Die spezifische Wärme des *Germaniumoxyds* (s. u.) ergab 0,1293; Molekularwärme = 13,48, was mit den übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Dioxyden übereinstimmt. Die *Dampfdichte*bestimmung des Germaniumtetrachlorids ergab im

Diphenylamindampf 7,43, im Perrot'schen Ofen 7,44, während sich aus  $\text{GeCl}_4$  7,40 berechnet. Die Dampfdichte des Jodids ergab im Schwefeldampf 20,43 anstatt 20,02, im Perrot'schen Ofen in Folge eingetretener Dissociation einen zu niedrigen Werth. Das Funkenspectrum zeigt nach Kobb als besonders hervortretend und meßbar eine Linie im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und 12 im Grün und Blau liegend. Von den Verbindungen des Germaniums sind bis jetzt zwei Oxyde, zwei Sulfide, zwei Chloride und ein Jodid näher untersucht. In der Flamme des Bunsen'schen Brenners zeigen sie weder eine Flammenfärbung noch sonst eine Spectralreaction. Gewisse wasserzersetzende Metalle fallen aus ihren Lösungen das Germanium als braunen leichten Schlamm. Das compacte Germanium oxydirt sich weder an feuchter noch trockener Luft, das pulverförmige, noch nicht geschmolzen gewesene, geräth dagegen schon beim Erhitzen an der Luft ins Glimmen, und glüht in einem Strom von Sauerstoff lebhaft fort, sich in die höchste Oxydationsstufe verwandelnd. — Das *Germaniumoxydul*,  $\text{GeO}$ , erhält man durch Zersetzen des Chlorürs mittelst Alkalien. Es bildet sich ein gelbrother Niederschlag des *Hydroxyduls*,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ , der sich schwierig filtriren und auswaschen läßt, und beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in grauschwarzes Germaniumoxydul übergeht. Das Germaniumoxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung, welche Germaniumchlorür enthält, wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gelb, in der Wärme orangefarbig, durch Ferrocyankalium weiß, durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt. Sie wirkt sehr stark reducirend. *Germaniumoxyd*,  $\text{GeO}_2$ , entsteht beim Verbrennen des Metalls oder Abrösten seines Sulfids, sowie beim Behandeln mit Salpetersäure. In reinem Zustande erhält man es auch beim Zersetzen seines Chlorids mit Wasser, wobei sich an der Berührungsstelle dicke weiße Krusten abscheiden. Die Ausbeute ist jedoch wegen der Löslichkeit des Oxyds eine mangelhafte; es ist ein weißes dichtes Pulver, vom specifischen Gewicht 4,703 bei  $18^\circ$ , vollkommen feuerbeständig und verträgt helle Glühhitze, ohne Gewichtsabnahme zu erleiden. Schüttelt

man das Oxyd mit Wasser, so setzt es sich zuerst rasch ab, und man erhält eine klare Lösung. Setzt man aber das Schütteln fort, so erfolgt die Klärung immer langsamer, und es entsteht schliesslich eine weisse Milch. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so wird sie klar, bleibt auch beim Wiedererkalten klar, indem vielleicht beim Erhitzen eine löslichere Modification entsteht. Der Geschmack der Lösung ist wenig auffallend, haftet aber ziemlich lange an der Zunge; 1 Thl. Germaniumoxyd bedarf zur Lösung bei 20° 247,1 Thle., bei 100° 95,3 Thle. Wasser. Beim Verdunsten der letzteren bilden sich mikroskopisch kleine, anscheinend würfelförmige Krystalle, welche jedoch doppelbrechend sind. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Oxyd bei mässiger Glühhitze reducirt, vor dem Löthrohr läfst es sich auf der Kohle in der Reductionsflamme gleichfalls in Metall überführen. In der Boraxperle löst es sich klar und farblos auf, in der Phosphorsalperle ebenso, nur etwas schwieriger. Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, färbt es sich nicht; mit Jodkalium und Schwefel erhitzt, entsteht kein gefärbter Beschlag. Die Löslichkeit in Säuren ist eine sehr geringe, doch sind Andeutungen, dafs es auch die Rolle einer Basis spielen kann, vorhanden. Sein eigentlicher Charakter ist der einer Säure; dafür spricht schon seine Löslichkeit in Alkalien. Ein Hydroxyd des Germaniums ist bis jetzt noch nicht erhalten worden. — *Germaniumsulfür*,  $\text{GeS}$ , wird erhalten, wenn man das Sulfid, mit überschüssigem Germanium gemengt, im Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt. Das Gemenge bedeckt sich dann mit flimmernden, grauschwarzen Krystallen, während das Glasrohr sich dicht an der erhitzten Stelle mit einem braunschwarzen Spiegel belegt, auf den der ganzen Rohrlänge nach die Ablagerung desselben rothbraunen Staubes folgt, dessen Bildung man auch beim Erhitzen des *Argyrodits* im Wasserstoffstrom beobachten kann. Besonders schön krystallisirt erhält man das Sulfür, wenn man Germaniumsulfid in einem langsamen regelmässigen Strom von Wasserstoff längere Zeit mässig glüht. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstehen derart prachtvolle dünne Tafeln, oder gefiederte Krystallgebilde, im auf-

fallenden Licht von fast metallischem Glanz und grauschwarzer Farbe, im durchfallenden Licht lebhaft roth oder gelbroth, vollkommen durchsichtig. Im Wasserstoffstrom stärker geglüht, verflüchtigt es sich zwar grösstentheils, an der heissesten Stelle bilden sich jedoch Octaëder von metallischem Germanium. In Kalilauge ist das Sulfür, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein an Antimonsulfür erinnernder, jedoch mehr rothbraun als orange gefärbter Niederschlag von amorphem Germaniumsulfür. Derselbe löst sich in concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorür und kann aus dieser Lösung wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Auch in Schwefelammonium ist das amorphe, nicht aber das krystallisirte Sulfür löslich. Das gefällte Germaniumsulfür hat nach vollständigem Auswaschen grosse Neigung, in den *colloidalen* Zustand überzugehen, wobei eine bräunlichrothe, schwach opalisirende Flüssigkeit entsteht. Ein Theil Germaniumsulfür braucht 402,9 Theile Wasser zur Lösung. *Germaniumsulfid*,  $\text{GeS}_2$ , erhält man am besten durch Fällen der Oxydlösung mittelst Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart überschüssiger Säure oder Zerlegung seiner Sulfosalze mit einer Säure als weissen voluminösen Niederschlag, der sich weder mit Wasser oder Salzlösungen, sondern nur mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure oder Schwefelsäure auswaschen läßt. Zur Verdrängung der Säuren dient mit Schwefelwasserstoff gesättigter Alkohol und schliesslich Aether. Weisses, mildes, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird, sich aber im feuchten Zustande beträchtlich in Wasser löst. Ein Theil Germaniumsulfid bedarf 221,9 Theile Wasser. Die Lösung fällt diejenige mancher Schwermetalle mit folgenden Farben: Blei: orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend; Quecksilber: braunschwarz; Silber: schwarz; Kupfer: braun, sich rasch schwärzend; Wismuth: rothbraun, rasch dunkelnd; Cadmium: weiss; Zinnchlorür: gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend; Zinnchlorid: gelb; Antimon: gelb; Arsen: gelb. Die Lösung des Germaniumsulfids unterliegt rasch der Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Auch

das trockene, selbst geglühte Sulfid wird durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt und zeigt daher hepatischen Geruch. Noch energischer wirken Säuren auf das Sulfid ein. Beim Abdampfen mit Salzsäure erleidet man daher starken Verlust durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid. Beim Rösten an der Luft wird es nur unvollständig oxydirt, es scheint sich ein zur Sinterung neigendes Oxydsulfid zu bilden. Beim Erhitzen im Wasserstoff geht es in Sulfür, später in Metall über. In Kalilauge löst es sich leicht; auch Ammoniak nimmt es leicht und reichlich auf; diese Lösungen werden durch Chlor, Brom, Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. — *Germaniumchlorür*,  $\text{GeCl}_3$ , erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Germanium oder dessen Sulfür als eine trübe, farblose Flüssigkeit, welche sich nach längerem Stehen klärt und dann ein farbloses, dünnes Liquidum darstellt, welches an der Luft stark raucht, Glasflächen beschlägt und Korkverschlüsse intensiv roth färbt. Der Siedepunkt liegt auffallender Weise schon bei  $72^\circ$ , also niedriger als der des Chlorids, so daß möglicherweise die dem Silicochloroform entsprechende Verbindung  $\text{GeCl}_3\text{H}$  vorliegt. Versetzt man es mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, so scheidet sich unter Erhitzung ein weißer, dichter Niederschlag eines *Oxychlorids* ab. Setzt man mehr Wasser zu, so wird der Niederschlag gelb, und beim Kochen wird orange oder rothbraun gefärbtes Oxydul gebildet. Die Lösung des Chlorürs wirkt kräftig bleichend und zeigt reducirende Eigenschaften. — *Germaniumchlorid*,  $\text{GeCl}_4$ , entsteht durch directe Vereinigung des Metalls mit Chlor unter Feuererscheinung. Sehr rein erhält man es, wenn man Germanium mit dem achtfachen seines Gewichtes gut getrockneten Quecksilberchlorids mischt und das Gemenge der gelinden Erhitzung unterwirft. Farblose, dünne Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,887 bei  $18^\circ$ , erstarrt noch nicht bei  $-20^\circ$ , siedet bei  $86^\circ$ , dampft an der Luft, jedoch weniger stark als das Chlorür. In mangelhaft verschlossenen Gefäßen setzen sich in der Nähe der Oberfläche wasserklare Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Hydrat sind. Beim Eingießen in Wasser sinkt es zu Boden und unter starker Erwärmung tritt die Umwandlung in Oxyd ein. Sein Dampf mit

Wasserstoff gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, wird sehr unvollkommen zu Metall reducirt. — *Germaniumjodid*,  $\text{GeJ}_4$ , erhält man durch Umsetzung des Chlorids mit Jodkalium, besser durch directe Vereinigung der Elemente und wiederholtes Umsublimiren im Kohlensäurestrom. Es ist orangefarben, gelb, pulverförmig, zuweilen gelb krystallinisch, schmilzt bei  $144^\circ$  und scheint zwischen  $350$  und  $400^\circ$  zu sieden. Es verdampft bei  $440^\circ$  noch unzersetzt, bei  $660^\circ$  ist die Dissociation schon eine beträchtliche. Sein Dampf bildet beim Austritt an die Luft einen gelben Qualm. Er ist entzündlich und vermag, mit Luft gemengt, schwach zu verpuffen. Das Jodid ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit, die allmählich unter Verflüchtigung von Jod und Wasser zu weißem Oxyd eintrocknet. Durch Wasser wird es nur langsam zersetzt. — *Zur Erkennung und Bestimmung des Germaniums* bedient man sich am besten des weißen Sulfids.

H. Dixon<sup>1)</sup> hatte früher<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß ein sorgfältig getrocknetes Gemisch von *Kohlenoxyd und Sauerstoff* beim Hindurchschlagen elektrischer Funken nicht zur Explosion gebracht werden kann; daß dagegen die geringste Spur von Wasser oder einer anderen flüchtigen Wasserstoffverbindung sofort das Gemisch entzündbar macht. Er hat nun solche nicht entzündbare trockene Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit verschiedenen Gasen und Dämpfen zusammengebracht, und in jedem Falle eine Entzündung constatirt, wenn das beigemengte Gas Wasserstoff enthielt (wie bei Seinen Versuchen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_{12}$ ,  $\text{HCl}$ ), dagegen trat bei wasserstofffreien Dämpfen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ) niemals Explosion ein. Während somit die Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs oder des Schwefels die Explosion herbeiführte, war die Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff ohne Einwirkung. Während Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff jeder für sich die Explosion verursachte, war die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs ohne Wirkung. Er schließt daraus, daß der Wasserdampf

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 94. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89.

oder solche Körper, welche Wasserdampf bilden können, eine specielle sauerstoffübertragende Wirkung ausüben, und daß sich diese Wirkung durch die beiden Gleichungen  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  und  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  wiedergeben läßt. Diese Ansicht steht im Widerspruch mit der von Traube<sup>1)</sup> ausgesprochenen Hypothese, welche die Zerlegung des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd verwirft, und die katalytische Wirkung des Wassers durch die vorübergehende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu erklären versucht. Zur Unterstützung Seiner Anschauung hat Er eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die schon von Grove gemachte, aber unbeachtet gebliebene Entdeckung einer *Einwirkung des Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd* ergaben. In ein Eudiometer wurden zwei Platinspiralen eingeschmolzen. Bei dem ersten Versuche wurden die Spiralen durch einen galvanischen Strom nur so weit erwärmt, daß sie im Dunkeln gerade noch unsichtbar waren. Das Volumen von Kohlenoxyd und Wasserdampf blieb ungeändert. Erhitzte Er dagegen die Spiralen bis zur dunkeln Rothgluth, so nahm das Volumen allmählich zu und erreichte schließlich einen Gleichgewichtszustand. Auf Zusatz von etwas Kalilösung ging das Volumen wieder auf das ursprüngliche zurück. Diese Versuche zeigen, dass der Wasserdampf bei dunkler Rothgluth das Kohlenoxyd zu oxydiren beginnt. Wird in demselben Apparat ein trockenes Gemenge von *Wasserstoff und Kohlendioxyd* der Einwirkung des rothglühenden Platins unterworfen, so reducirt der Wasserstoff die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, das Volumen vermindert sich und es findet schließlich auch ein Gleichgewichtszustand statt, welcher mit dem des vorhergehenden Versuchs zusammenfällt. Diese begrenzte Reduction der Kohlensäure durch Wasserstoff bestätigt das Bestehen der umgekehrten Reaction der Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf. Wird während des Versuchs mit Kohlenoxyd und Wasserdampf die gebildete Kohlensäure durch Kalihydrat fortwährend weggenommen, so gelingt die vollständige Oxydation des Kohlenoxyds und Bildung eines gleichen Volumens Wasserstoff.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 367 und dieser Bericht S. 325 u. f.



Wird andererseits durch Phosphorsäureanhydrid die bei der Reduction von Kohlensäure durch Wasserstoff auftretende Feuchtigkeit immer wieder entfernt, so läßt sich schließlich die gesammte Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren. Wird das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf der Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt, so findet auch eine etwa 4 Proc. betragende Vergrößerung des Vol. statt, auf Zusatz von Kalihydrat tritt aber in Folge der Bildung von Ameisensäure eine Verminderung unter das ursprüngliche Volumen ein. Bei einem anderen Versuche, wobei kräftigere Funken zur Anwendung kamen, trat diese Bildung von Ameisensäure nicht mehr ein; eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff erfährt hierdurch rasch eine Contraction, und nach drei Stunden sind nur noch 6,4 Proc. der Kohlensäure unverändert übrig geblieben. Eine Spur von Formiat ist in der Lösung nachzuweisen. — Weitere Versuche erstreckten sich auf die *unvollständige Verbrennung des Kohlenoxyds* bei Gegenwart von Wasserdampf. Eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, ungefähr im Verhältniß 3 : 1, wurde zur Hälfte mit Wasserdampf von 52°, zur anderen Hälfte mit Dampf von 68° gesättigt und zur Explosion gebracht. Hierbei zeigte sich deutlich, daß mit der Menge des Dampfes auch die Menge des oxydirten Kohlenoxydes wächst. Beim letzteren Versuche betrug die Menge der entstandenen Kohlensäure 10 Proc. mehr, als beim ersteren Versuche, was nur der größeren Menge Wasserdampf zugeschrieben werden konnte. Bezüglich der Traube'schen Hypothese (l. c.) hat Er allerdings auch constatiren können, daß bei der Verbrennung des Kohlenoxyds kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd sich bilden, aber diese Thatsache hält Er dafür nicht beweisend, daß das Kohlenoxyd durch das Wasserstoffhyperoxyd oxydirt worden sei. Man könnte z. B. auch die Thatsachen, daß Ameisensäure entsteht, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlenoxyd durch den Inductionsfunken erhitzt werde, daß Ameisensäure durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasserdampf oxydirt werde, und daß endlich trockenes Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Ameisensäure explodire, dahin interpretiren, daß die Oxydation des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Wasserdampf durch die



abwechselnde Bildung und Zersetzung der Ameisensäure entsprechend den Gleichungen,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$  und  $2\text{HCOOH} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , vor sich gehe. Diese Interpretation ist jedoch nicht zulässig, da Er nachgewiesen hat, daß bei starken elektrischen Funken oder rothglühendem Platindraht Ameisensäure nicht gebildet wird. — In dem zweiten Theil Seiner Abhandlung beleuchtete Er die von Traube (l. c.) aufgestellte Theorie der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Es ist allerdings richtig, daß *Wasserstoffhyperoxyd* in beträchtlicher Menge gebildet wird, wenn eine Wasserstoffflamme auf eine Fläche kalten Wassers geleitet wird; aber auch die Flamme von reinem *Cyngas* erzeugt unter denselben Verhältnissen Wasserstoffhyperoxyd. Auch verbrennt Cyngas, welches sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, in Luft oder Sauerstoff, ohne die Anwesenheit von Wasserdampf. Das Auftreten des Wasserstoffhyperoxyds scheint daher der Wirkung der Wärme zugeschrieben werden zu müssen. Werden 10 ccm *Wasser* in einem Porcellantiegel durch heißen Sand, ohne Anwendung einer Flamme, auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft, so giebt der Rückstand eine deutliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd. Ein durch lange Berührung mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt beim Ueberspringen des Funkens zwischen Platin-, Silber- und Aluminiumdrähten, welche zuvor von allen occludirten Gasen durch Ausglühen in Sauerstoff oder Wasserstoff bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid befreit worden waren. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß *Wasserstoff* und *Sauerstoff* sich direct zu Wasserdampf verbinden können. Dafür sprechen auch die von Ihm <sup>1)</sup> bestätigten Versuche von Berthelot und Vieille <sup>2)</sup>, aus denen hervorgeht, daß die Gröfse der Explosionswelle im Wasserstoff- und Sauerstoffgemisch mit der mittleren Geschwindigkeit der Dampfmoleküle correspondirt, und nicht mit derjenigen der Wasserstoffhyperoxydmoleküle oder einer dazwischen liegenden Geschwindigkeit. Damit hat die von Ihm aufgestellte Hypothese von der abwechselnden Reduction und

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 89. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 177; f. 1884, 90; f. 1883, 150.

Oxydation, durch welche Er die Wirkung des Wasserdampfes auf Kohlenoxyd und Sauerstoff erklärte, eine thatsächliche Grundlage erhalten. Es wurde nachgewiesen, daß sowohl Kohlenoxyd durch Wasserdampf unter Freiwerden von Wasserstoff oxydirt wird, als auch daß Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, um Wasserdampf wieder zu bilden. Diese beiden Reactionen geben aber auch die beste Erklärung der bei der unvollständigen Verbrennung von *Wasserstoff-* und *Kohlenoxyd-Mischungen* beobachteten Erscheinungen. Aus Horstmann's <sup>1)</sup> und Seinen eigenen Versuchen über die Verbrennung solcher Gemische mit unzureichenden Sauerstoffmengen ergab sich, daß bei einer Temperatur, bei welcher keine Condensation des Wasserdampfes stattfinden kann, und bei einem Druck, der größer ist, als der kritische Druck, das Product des Kohlenoxyds, und der übrigbleibenden Wasserdampfmoleküle in einem constanten Verhältniß zu dem Product der Kohlensäure und des übrigbleibenden Wasserstoffs steht, so lange der Sauerstoff weniger als die Hälfte des Wasserstoffs beträgt, d. h. in dem Verhältniß  $\frac{\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \times \text{H}} = 4$ . Beträgt der Sauerstoff mehr als die Hälfte des Wasserstoffs, so wird das Verhältniß der beiden Producte, des sogenannten Affinitätscoefficienten, kleiner. Er weist nun darauf hin, daß die Aenderung des Coefficienten, wenn der Sauerstoff gerade die Hälfte des Wasserstoffs beträgt, eine natürliche Folge der Hypothese sei, daß das Kohlenoxyd durch die abwechselnde Reduction und Wiederbildung des Wasserdampfes oxydirt werde; daß dieselbe aber durch Traube's Ansicht, nach welcher die abwechselnde Bildung und Reduction des Wasserstoffhyperoxyds die Oxydation veranlasse, keine Erklärung finde.

Nach H. E. Armstrong<sup>2)</sup> ist die Wechselwirkung zwischen *Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff* (s. o.) dem Vorgang in einer Grove'schen Gasbatterie zu vergleichen, d. h. der Wasserstoff wird nicht in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes frei. In einer solchen Gasbatterie befindet sich verdünnte Schwefelsäure

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 22; f. 1879, 26. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 112.

in Contact mit Wasserstoff einerseits, Sauerstoff andererseits. Nimmt man an, daß, ehe der Strom geschlossen wird, das System dem Schema  $\begin{array}{c|c|c} \text{O} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{H}_2 \\ \hline \text{O} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{H}_2 \end{array}$ , nachher dem Schema  $\begin{array}{c|c|c} \text{OH}_2 & \text{SO}_4 & \text{H}_2 \\ \hline \text{OH}_2 & \text{SO}_4 & \text{H}_2 \end{array}$  entspricht, so kann man den Zustand vor und nach der Explosion eines Gemisches von Kohlenoxyd, Wasser- und Sauerstoff durch die entsprechenden Schemata  $\begin{array}{c|c|c} \text{O} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} \\ \hline \text{O} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} \end{array}$  und  $\begin{array}{c|c|c} \text{OH}_2 & \text{OCO} & \\ \hline \text{OH}_2 & \text{OCO} & \end{array}$  wiedergeben. Dixon <sup>1)</sup> und Er legen dem Wasser eine Zwischenrolle bei, aber während Dixon annimmt, daß der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, und Wasserstoff frei wird, betrachtet Er die Oxydation des Kohlenoxyds durch den Sauerstoff des Wassers als abhängig von der gleichzeitigen Oxydation des Wasserstoffs des Wassers durch den freien Sauerstoff, so daß der Wasserstoff in keinem Moment wirklich frei wird.

L. Meyer <sup>2)</sup> hat gleichfalls die Angabe von Dixon <sup>3)</sup>, daß *trockenes Kohlenoxyd mit Sauerstoff* nicht verbrenne, wiederholt geprüft. Wenn Er die Gase durch längere Berührung mit Phosphorsäureanhydrid vollständig trocknete, war dieses Gemisch durch die gewöhnlich benutzten Inductionsapparate nicht zu entzünden. Als jedoch durch die primäre Rolle eines Stöhrer'schen Inductionsapparats der Strom von vier großen Chromsäureelementen geleitet wurde, entzündete der Inductionsfunke das Gemisch bei einem Drucke von 443 mm. Bei einem zweiten Versuche war die erste unter einem Drucke von 275 mm bewirkte Explosion unvollständig; anhaltendes Durchschlagen brachte jedoch, nachdem der Druck auf 427 mm verstärkt war, eine allmähliche, aber vollständige Verbrennung des rückständigen Gases zu Stande. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den neuerdings von Dixon gemachten Beobachtungen, daß durch Berührung mit einem glühenden Platindraht vollständige Verbrennung erzielt wird. Es hängt dies damit zusammen, daß neben der Oxydation auch der umgekehrte

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 89 und die vorhergehende Mittheilung — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1099. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89 und dieser Bericht S. 381.

Proceß, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Sauerstoff, stattfindet. Welcher von beiden Processen überwiegt, hängt von der Natur des Funkens ab; je schwächer derselbe ist, desto mehr gewinnt die Reduction die Oberhand. Dadurch ist der etwas räthselhafte Vorgang völlig aufgeklärt. Das Kohlenoxyd ist im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, aber nur bei sehr hoher Temperatur. Die durch einen kräftigen Funken bewirkte Entzündung kann sich aber nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemperatur bringt. Je verdünnter das Gasgemisch, desto größer ist relativ der Verlust an Wärme, daher die Nothwendigkeit eines sehr starken Funkens und einer nicht zu geringen Dichte des Gases, als Bedingung einer Explosion. Da sowohl die Entzündung des Wasserstoff-Knallgases, wie die Reduction des Wasserdampfes bei sehr viel niederen Temperaturen erfolgen, als die Entzündung des Kohlenoxyd-Knallgases, so verbrennt feuchtes oder mit Wasserstoff gemengtes Kohlenoxyd leichter als reines. Eine dem Wasserdampf gerade entgegengesetzte Wirkung übt das Chlor aus, indem es die Verbrennung des Kohlenoxyds verhindert. Eine für die Thermochemie wichtige Folgerung scheint aus der von Dixon gemachten Entdeckung hervorzugehen, nämlich die, daß zur Dissociation der Sauerstoffmolekel  $O_2$  eine viel stärkere Erhitzung erforderlich ist, als zur Dissociation der Molekel des Wassers,  $H_2O$ , denn der Umsatz  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  erfolgt bei niedrigerer Temperatur, als der analoge  $CO + O_2 + CO = CO_2 + CO_2$ . Für die Anhänger des Grundsatzes der maximalen Arbeit<sup>1)</sup> liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor, denn der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die größte Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist eben ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen sich nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmeentwicklung abspiegelt.

B. Blount<sup>2)</sup> hat durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit Borsäure Calciumborat,  $CaB_4O_7$ , in der Form einer harten

<sup>1)</sup> Berthelot, JB. f. 1875, 93. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 208.

glasigen Masse erhalten, welche an der Luft beständig ist, aber beim Digeriren mit Wasser zersetzt wird.

J. B. Mackintosh<sup>1)</sup> hat Versuche über die Einwirkung der *Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate* angestellt, und gefunden, daß dieselbe z. B. auf Quarz viel langsamer einwirkt als auf Opal.

---

### M e t a l l e .

J. B. Cohen<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß reines metallisches *Natrium* von ganz trockenem Salzsäuregas sehr wenig angegriffen wird. Erst nach Wochen verliert es seinen Glanz und nimmt eine dunkelgraue bis violettgraue Farbe an, oder es wird an der Oberfläche schwarz wie Thierkohle, indem sich möglicherweise ein Subchlorid des Natriums bildet. *Aluminium* wird von absolut trockener Salzsäure gar nicht angegriffen, während bekanntlich feuchtes Salzsäuregas rasch auf dasselbe wirkt, und flüssige Salzsäure es leicht auflöst.

Nach H. C. Bolton<sup>3)</sup> erhält man die *Hyperoxyde des Kaliums und Natriums* leicht auf folgende, auch in der *Vorlesung* ausführbare Art. Man schmilzt in einer Proberöhre Salpeter, bis sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt, und läßt in das geschmolzene Nitrat kleine Kügelchen von Kalium hineinfallen. Das Metall verbrennt mit glänzendem Licht und bildet ein gelbes Hyperoxyd, welches allmählich in der geschmolzenen Masse unter sinkt, und sich darin löst, dem Ganzen eine tiefrothe Farbe verleihend. Läßt man die Masse abkühlen und fest werden, so verschwindet die Färbung, erscheint jedoch beim Erwärmen aufs Neue. Bei Anwendung von Natriumnitrat und Natrium werden ähnliche Erscheinungen beobachtet, nur besitzt die Lösung des Hyperoxyds im Nitrat eine mehr gelblichrothe Farbe. Die Wir-

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 102. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 305, Ausz. — <sup>3)</sup> Chem. News 53, 289; Monit. scientif. [3] 16, 1332.

kung des Natriums auf geschmolzenen Salpeter verursacht eine sehr intensive rotbraune Lösung. In allen Fällen verliert die Masse beim Erkalten ihre Farbe. Diese Reactionen stimmen mit den Angaben von Harcourt<sup>1)</sup> überein, nach welchen die Hyperoxyde der Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande eine dunkle schwarze Farbe besitzen. Die farblose Masse giebt mit Wasser eine stark alkalische Lösung, welche mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag erzeugt, der augenscheinlich aus einem Gemenge des blauen Hydroxyds und des gelben Hyperoxyds des Kupfers besteht. Analoge Versuche mit Kaliumchlorat zeigten, daß hierbei sehr gefährliche Explosionen stattfinden können.

Chr. Göttig<sup>2)</sup> hat die Bildung *wasserhaltiger Natriumsulfide* mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Natronhydratlösungen näher untersucht und folgende Resultate erhalten. Durch Behandeln einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol mit Schwefelwasserstoff entsteht bei einem gewissen Grade der Sättigung mit diesem Gase zunächst die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , darauf, wenn die Lösung wasserärmer geworden ist,  $2\text{Na}_2\text{S} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  und unter Umständen  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , welche bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schnell wieder verschwinden. Diese Substanzen verlieren bei Berührung mit annähernd wasserfreiem Alkohol allmählich einen Theil des Krystallwassers, verwandeln sich dagegen in Alkohol von größerem Wassergehalt unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Aus hochprocentigem Alkohol umkrystallisirt, entsteht das Sulfuret  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , aus wässerigem Alkohol dagegen das wasserreichere  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Natronhydrat in wasserreichem Alkohol bildet sich zuerst unter dem Einflusse der Zersetzungswärme das Hydrat  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , später die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Th. Rosenblatt<sup>3)</sup> hat *salpetrigsaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd* dargestellt.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1861, 169. — <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 34, 229. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2531.

Dieselben erhält man, wenn man salpetersaures Kobalt mit essigsaurem Natron versetzt, kocht, filtrirt, nach dem Abkühlen mit 20 Proc. Essigsäure versetzt und dann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natron zuträufelt, bis die Lösung eine Orangefarbe angenommen hat. Versetzt man jetzt die eine Hälfte mit einem Cäsiumsalz, die andere mit einem Rubidiumsalz, so erhält man citronengelbe, krystallinische Niederschläge, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Das *Cäsiumdoppelsalz*,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{CsNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , löst sich in 20 100 Thln. Wasser, das *Rubidiumdoppelsalz*,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{RbNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in 19 800 Thln. Wasser. Auch *Thalliumnitrit* bildet mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd ein Doppelsalz von zinnoberrother Farbe. Dasselbe ist krystallinisch und löst sich in 23 810 Thln. Wasser von  $17^\circ$ .

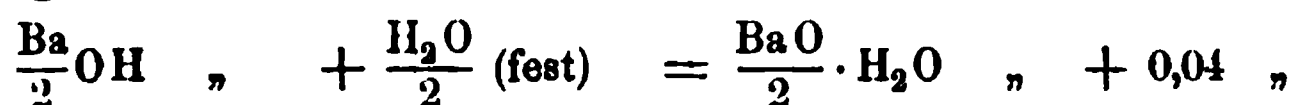
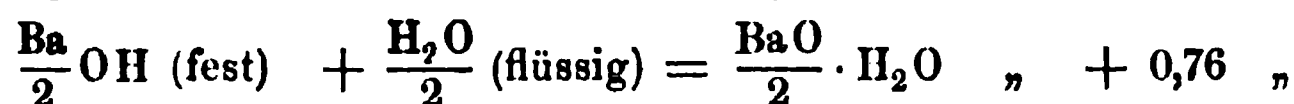
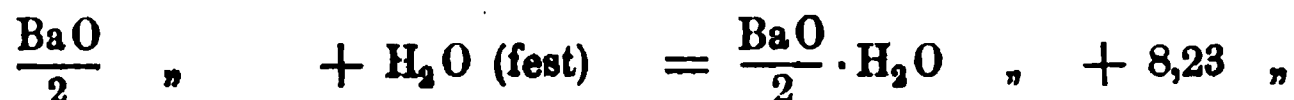
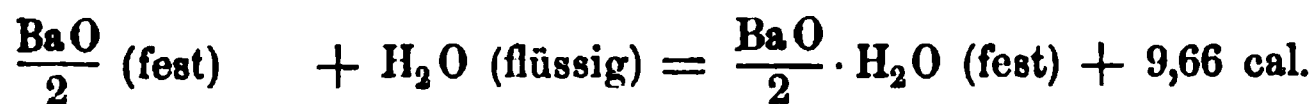
H. v. Foullon <sup>1)</sup> machte über die Krystallform des Barythydrats und Zwillinge des Strontianhydrats Mittheilung. *Barythydrat*. Monosymmetrisch:  $a:b:c = 0,999^\circ:1:1,2779$ ;  $\beta = 98^\circ 56'$ . Beobachtete Formen: 100, 010, 001, 012, 011, 021, 102, 101, 201, 104, 110, 111, 112, 113,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}12$ ,  $\bar{1}13$ . *Strontianhydrat*. Tetragonal:  $a:c = 1:0,6407$ . Beobachtete Formen: 001, 111, selten 010.

De Forcrand <sup>2)</sup> machte einige Angaben über das *Dihydrat des Baryts*,  $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Er hatte (dieser JB., organische Chemie) durch Auflösen von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol zwei krystallisirbare Verbindungen, die eine  $4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{BaO}$ , durch Verdampfen in der Wärme (bei  $135^\circ$  im Wasserstoffstrome), die andere,  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Verdampfen in der Kälte erhalten. Die letztere Verbindung geht jedoch nicht, wie anzunehmen war, beim Erhitzen auf  $135^\circ$  im Wasserstoffstrome in die erstere über, sondern es entweicht Methylalkohol, und es bleibt Barythydrat zurück, dem nur wenige Procente Methylalkohol anhängen. Läßt man, statt sie zu erhitzen, dieselbe einige Stunden im Vacuum in der Kälte stehen, so bleibt das *Dihydrat des Baryts*,  $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zurück. Die Existenz eines solchen Hydrats ist zuletzt noch von

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 531. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 59.



Lescoeur <sup>1)</sup> angegeben worden. Da seine Bildungswärme sehr gering ist, so ist es begreiflich, warum man es nicht direct darstellen kann. Seine *Lösungswärme* beträgt + 4,34 cal. bei 12°, woraus man ableitet:



Das Dihydrat löst sich in überschüssigem *Methylalkohol* bei 10° unter einer *Wärmeentbindung* von + 10,43 cal., was für die Reaction  $\frac{1}{2} \text{BaO (fest)} + \text{H}_2\text{O (flüssig)} + \text{CH}_3\text{OH (Ueberschuss)} = \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , die Zahl 20,09 ergibt, die sehr nahe kommt der früher nach einer anderen Methode erhaltenen = + 20,39 cal. Aus diesen That-sachen erklärt sich vollständig die Bildung der vier Verbindungen:  $2 \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $4 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3 \text{BaO}$ ;  $\text{BaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die erste dissociirt sich im festen Zustande unter Wegtritt von Methylalkohol trotz der höheren Bildungswärme, weil die Methylalkoholdämpfe immer weggeführt und sich bis zur vollständigen Zersetzung ohne Aufhören wieder bilden werden. Der Rückstand ist ein Dihydrat des Baryts, welches bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Tension besitzt. Erhitzt man dagegen auf 135°, so bildet sich das Monohydrat, weil die Dissociationsspannung, die schon bei 100° 45 mm beträgt, bei 135° groß genug ist, um die Hälfte des Wassers abzugeben. Fragt man sich, warum die methylalkoholische Lösung des Baryts beim Erhitzen die Verbindung  $4 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3 \text{BaO}$  und nicht auch Barythydrat erzeugt, so muß man sich daran erinnern, daß die in der Kälte mit Baryt gesättigte Methylalkohollösung beim Erhitzen die Krystalle absetzt. Der Niederschlag befindet sich von überschüssigem Methylalkohol umgeben; die Dissociationsbedingungen sind dadurch modificirt. Die Tension des Methylalkoholdampfes

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 347.



in der Verbindung tritt zurück, die des Wassers wird dagegen vorherrschend, besonders wenn man berücksichtigt, daß beim Vermischen von Methylalkohol und Wasser Wärme entwickelt wird. Diese Umstände erklären die Möglichkeit zweier Reactionen, welche einander entgegensetzen scheinen.

Nach G. Wyruboff<sup>1)</sup> ist die Krystallform des krystallisirten *Chlorbaryums*,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nicht rhombisch, wie sich aus den Messungen von Kobell, Haidinger<sup>2)</sup>, Marignac<sup>3)</sup> und den optischen Beobachtungen von Des Cloizeaux zu ergeben scheint, sondern monoklin:  $a:b:c = 1,0602:1:1,6191$ ;  $\gamma = 91^\circ 5'$ . Beobachtete Formen: 110, 120; 010, 101,  $\bar{1}01$ , 011, 021;  $\bar{1}11$ , 111. Die Uebereinstimmung zwischen Seinen Messungen und denen von Marignac zeigt übrigens, daß ohne genaue Messung der außerordentlich stumpfen Winkel und ohne Berücksichtigung der optischen Eigenschaften es fast unmöglich ist, die wahren Symmetrieverhältnisse zu erkennen.

V. H. Veley<sup>4)</sup> hat einige *Schwefelverbindungen des Baryums* dargestellt. *Baryummonosulfid*,  $\text{BaS}$ , bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Baryumhydroxyd in einem Schwefelwasserstoffstrome, entsprechend der Gleichung  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kocht man das durch Reduction von Baryumsulfat mit Kohle erhaltene Baryumsulfid mit Wasser aus, so wird es bekanntlich vollständig zersetzt in Baryumsulfhydrat, welches gelöst bleibt, und Baryumhydroxyd, welches zum Theil herauskrystallisiert. Nimmt man jedoch kleinere Quantitäten Wasser, so erhält man sechsseitige Tafeln von *Baryumhydroxyhydrosulfid*, vermengt mit wechselnden Mengen von Baryumhydroxyd. Zur Darstellung des *Baryumhydrosulfids*,  $\text{Ba}(\text{SH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , leitet man in eine bei  $100^\circ$  gesättigte Baryumhydroxydlösung einen sauerstofffreien Strom von Schwefelwasserstoff. Die Absorption findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt. Beim Abkühlen scheiden sich Büschel harter nadelförmiger Krystalle ab, welche die obige Zusammensetzung besitzen. Werden dieselben in einer mit

<sup>1)</sup> Bull. soc. Min. Novemb. 1886. — <sup>2)</sup> Gmelin-Kraut's Handb. 2, 300. — <sup>3)</sup> JB. f. 1855, 342. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 49, 369.

Schwefelwasserstoff gefüllten Capillarröhre erhitzt, so schmelzen sie nicht in ihrem Krystallwasser, sondern werden einfach entwässert. Beim Erhitzen im Wasserstoff findet schon bei  $50^{\circ}$  eine langsame Zersetzung unter Austritt von Schwefelwasserstoff statt. Wenn jedoch die Verbindung entwässert ist, nimmt ihre Beständigkeit zu, und erst bei Rothgluth wird der Schwefelwasserstoff vollständig eliminirt. Eine warm gesättigte Lösung von Baryumhydrosulfid löst Schwefel zu einer rothen Lösung, aus welcher sich Krystalle von *Baryumtetrasulfid*, wahrscheinlich  $\text{BaS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , abscheiden. Baryumhydrosulfid oder Baryumsulfid absorbiren keinen Schwefelkohlenstoff, wohl aber bildet sich neben Baryumhydroxyhydrosulfid ein unbeständiges Thiocarbonat, in Form eines gelben Krystallpulvers, das sich spärlich in kaltem, reichlich in heißem Wasser, aber unter Zersetzung löst.

C. Scheibler<sup>1)</sup> hat das Verhalten der *Kohlensäure gegen alkalische Erden und deren Hydrate* untersucht, und findet in Uebereinstimmung mit analogen Versuchen von Finkener<sup>2)</sup>, daß wasserfreie Kohlensäure sich nicht mit den wasserfreien Oxyden der *Erdalkalimetalle*, ebenso wenig mit den Monohydraten derselben, und auch nicht mit dem einfach gewässerten *Baryummonohydrat*,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , verbindet. Wenn die Erdalkalihydrate,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mehr Wasser enthalten, als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschuß bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde. Aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten, deren Menge um so größer ausfällt, je größer der Wassergehalt des Hydrats ist. Die vollständige Ueberführung der Hydroxyde in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das freiwerdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie bei dem krystallisirten Hydrat,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um das von den *alkalischen Erden*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1878. — <sup>2)</sup> Dieser Bericht S. 394.

gebundene Wasser auszutreiben, ist daher als analytische Methode unzulässig.

Carl Heyer<sup>1)</sup> weist dagegen nach, daß beim Löschen des *Strontians* durch Ueberleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft sich *Strontiandihydrat* bildet, und daß dieses durch trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Strontiumcarbonat übergeführt werden kann; daß dagegen das *Strontianmonohydrat* nur Spuren von Kohlensäure absorbirt, so daß in dem Verhalten der beiden Hydrate ein scharfer Unterschied zwischen Strontiandihydrat und Strontianmonohydrat besteht; worauf von C. Scheibler<sup>2)</sup> eine Erwiderung erfolgte.

Auch R. Finkener<sup>3)</sup> hat in Bezug auf die Beobachtungen von C. Heyer (s. o.) weitere Untersuchungen über das Verhalten des *Strontiumdihydrats* gegen trockene Kohlensäure angestellt, welche folgendes Resultat ergaben. Ein wasserreicheres Strontiumoxydhydrat geht bei 50° in einer reinen Wasserdampfatmosphäre von 16 mm Spannung in ein Dihydrat über. Das Dihydrat wird durch trockene Kohlensäure zersetzt, indem sich jedoch nicht ausschließlich Carbonat, sondern auch ein wasserhaltiges basisches Carbonat bildet, welches in einer Kohlensäureatmosphäre nur langsam Kohlensäure absorbirt und neutral reagirt. Diese Verbindung wird bei 120° innerhalb einiger Stunden nicht vollständig entwässert, verliert beim stärkeren Erhitzen allmählich Wasser und wird mit Verlust von allem Wasser ohne Abgabe von Kohlensäure bei beginnender dunkler Rothgluth zersetzt. Das Zersetzungsproduct reagirt nach dem Zusammenbringen mit Wasser alkalisch.

• C. Heyer<sup>4)</sup> hält dagegen die Existenz eines solchen *wasserhaltigen basischen Strontiumcarbonats* unvereinbar mit Seinen Beobachtungen, nach welchen beim Darüberleiten von Kohlensäure über das Strontiumdihydrat sowohl die richtige Menge Wasser abgegeben, als auch die richtige Menge Kohlensäure aufgenommen wurde, und führt die abweichenden Resultate von

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2684. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2865. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2958. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 3222.

Finkener auf die angewandte zu grofse Substanzmenge zurück, wodurch eine vollkommene Umwandlung in Carbonat erschwert wurde.

E. Becquerel<sup>1)</sup> wies darauf hin, daß die Gegenwart des *Mangans* im kohlensauren Kalk dem aus letzterem dargestellten *Schwefelcalcium* eine orangefarbige Phosphorescenz verleiht. Auch andere Körper sind im Stande, bei den Sulfüren des Calciums die Intensität und die Qualität des ausgestrahlten Lichtes in einschneidender Weise zu verändern. Hierher gehören das *Lithiumcarbonat*, das *Wismuth*, das *Antimon* und verschiedene Metallsulfüre.

A. Verneuil<sup>2)</sup> hat ein *Schwefelcalcium mit violetter Phosphorescenz* auf folgendem Wege gewonnen: 20 g Kalk; erhalten durch Calciniren der sehr harten Muscheln von *Hypopus vulgaris*, werden gepulvert und innig mit 6 g Schwefel sowie 2 g Stärke vermengt und dieser Mischung tropfenweise 8 ccm einer Lösung, aus 0,5 g basischem *Wismuthnitrat*, 100 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure bestehend, hinzugefügt. Nach dem Verdampfen des Alkohols an der Luft erhitzt man in einem bedeckten Tiegel 20 Minuten lang zur hellen Rothgluth in einem Perrot'schen Ofen. Nach dem vollständigen Erkalten beseitigt man die dünne Gypsschicht, welche die Masse bedeckt, und calcinirt nach dem Pulvern noch einmal bei derselben Temperatur eine Viertelstunde lang. Wenn man nicht zu stark erhitzt hat, besteht das erhaltene Product aus kleinen, kaum zusammengebackenen Körnern, welche sich schon bei einem schwachen Druck leicht von einander trennen. Er hat ferner die Wirkung zu bestimmen gesucht, welche andere *Metallsalze* auf die *grünliche Phosphorescenz* des aus gebrannten Muscheln erhaltenen Schwefelcalciums ausüben, und gefunden, daß dieselbe nur unbedeutend modificirt wird durch Hinzubringen von  $\frac{1}{1000}$  der Sulfide des Antimons, Cadmiums, Quecksilbers, Zinns, Kupfers, Platins, Urans, Zinks und Molybdäns. Dieselben verleihen dem Product eine Phosphorescenz

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1098. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 600; Bull. soc. chim. 16, 302.

welche zwischen Gelbgrün bis Bläulichgrün variirt, vermehren aber nicht merkbar die Intensität des nach der Insolation ausgestrahlten Lichtes. Der Zusatz der Sulfüre des Kobalts, Nickels, Eisens, Silbers vermindert merkbar die Phosphorescenz, das Mangansulfür ruft eine orangegelbe, schon von Becquerel (s. o.) angegebene Nüance hervor. Die Menge des hinzugefügten Metallsalzes übt auf die Phosphorescenz einen beträchtlichen Einfluß aus. Bei 100 Thln. Kalk von Hypopus, 30 Thln. Schwefel, 10 Thln. Stärke und 0,035 Thln. Bleiacetat zeigt das erhaltene Product eine sehr schöne gelblichgrüne Phosphorescenz. Mit 0,400 Thln. Bleiacetat verschwindet die grüne Farbe, die Phosphorescenz wird gelblichweiss und vermindert sich stark. Mit 1,60 Thln. tritt das Gelb noch mehr hervor, und mit 3,5 Thln. zeigt das ausgestrahlte Licht eine Orangefarbe, ähnlich der, die man mit Mangan erhält. Das durch Reduction von Calciumsulfat durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd erhaltene Schwefelcalcium zeigt keine dauernde Phosphorescenz, und bei zu hoher Temperatur und zu langer Dauer verschwindet jede Spur einer Phosphorescenz. Er hat ferner aus reinem Gyps und Stärkemehl ein Schwefelcalcium bereitet, das seine kaum merkbare Phosphorescenz den Spuren Calciumsulfat, die es noch enthielt, verdankte. Diese Thatsachen weisen darauf hin, daß das reine *Schwefelcalcium* keine Phosphorescenz besitzt, und sie legen es nahe, den kleinen Quantitäten Kieselsäure, Magnesia, den alkalischen Phosphaten, welche in den Muscheln vorkommen, einen wichtigen Antheil an der Entwicklung der Phosphorescenz zuzuschreiben. Der Einfluß, den kleine Beimengungen auf diese Erscheinung ausüben, geht auch noch aus folgenden Versuchen hervor. Die durch Calciniren von 100 Thln. *Strontiumcarbonat*, 30 Thln. Schwefel, 5 Thln. arseniger Säure erhaltene Masse besitzt eine lebhafte bläulichgrüne Phosphorescenz, wenn das Strontiumcarbonat mittelst Chlorstrontium und Ammoniumcarbonat bereitet wurde, eine lebhaft gelbgrüne Phosphorescenz dagegen, wenn Natriumdicarbonat zur Fällung des Chlorstrontiums verwendet wurde. Die kleinen Spuren im letzteren Falle zurückgehaltenen Alkali's bedingen diese Differenz. Er hat bemerkt, daß diejenigen Substanzen, welche phosphorescirendem

Schwefelcalcium die Eigenschaft verleihen, in der Hitze leicht zusammenzubacken, im Allgemeinen die Phosphorescenz erhöhen.

R. Engel<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Beobachtungen über die *Verbindung des Magnesiumcarbonats mit saurem Kaliumcarbonat* ausführlicher veröffentlicht.

Nach Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> giebt die absolut reine *Thonerde*, im Vacuum dem elektrischen Strom ausgesetzt, keine rothe *Fluorescenz*. Sobald aber die Thonerde nur  $\frac{1}{1000}$  Chromoxyd enthält, tritt dieselbe glänzend hervor. Selbst mit  $\frac{1}{100000}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erhält man noch eine deutlich rothe Fluorescenz. Thonerde mit  $\frac{1}{100}$  Manganoxydul fluorescirt schön grün, mit  $\frac{1}{100}$  Wismuthoxyd violett in der Kälte, blau in der Wärme. — *Magnesia* mit 1 Proc. Chromoxyd fluorescirt schön roth, nur beim *Kalk* macht der Chromoxydgehalt keinen wesentlichen Unterschied. Danach ist die Gegenwart des Chromoxyds unentbehrlich zur Hervorrufung der rothen Fluorescenz der Thonerde.

Nach E. Becquerel<sup>4)</sup> strahlt auch die ganz reine *Thonerde*, wenn sie mittelst des elektrischen Lichtbogens erregt wird, ein rothes Licht aus; allerdings viel schwächer und weniger intensiv, als bei der chromhaltigen Thonerde. Erhitzt man jedoch diese reine Thonerde eine Viertelstunde lang in einem Gebläseofen, so zeigt sie eine lebhafte, rothe *Phosphorescenz*. Es scheint Ihm daher, daß Lecoq de Boisbaudran (s. o.) Seine Versuche mit nicht genügend calcinirter Thonerde angestellt habe. — Auf Seine Bemerkungen über die verschiedenen Verfahren, die *Lichtemission* von Körpern zu bestimmen, kann hier nur verwiesen werden.

Ch. Soret<sup>5)</sup> hat die Krystallform des *Aluminiumnitrats*,  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , bestimmt. Es zeigt schöne durchsichtige, schwach milchige Krystalle, welche an feuchter Luft zerfließen und im Exsiccator verwittern. Die Grundform ist ein schiefes rhombisches Prisma. Winkel  $131^\circ 36'$ ;  $a:b:c = 1,13398:1:1,91913$ . Beobachtete Flächen: (110), (001) sehr entwickelt, (011) ziemlich entwickelt,  $(\bar{1}12)$  beschränkt.

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 260. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 470. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 1107. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 1224. — <sup>5)</sup> Arch. ph. nat. [3] 16, 460.

Nach E. J. Maumené<sup>1)</sup> soll auf Grund Seiner „theorie generale“ der *Kalialaun* 28,73 Mol. Wasser statt 24 enthalten. Durch langes Verweilen neben Schwefelsäure sollen nur noch 3,5 Mol. in der Verbindung zurückbleiben. In ähnlicher Weise enthalten auch die anderen *Alaune* statt 24 Mol. andere Wassermengen.

A. Gorgeu<sup>2)</sup> hat mehrere *Doppelsilicate der Thonerde mit Alkalien* dargestellt. Unterwirft man eine innige Mischung von *Kaolin* mit den Halogenüren der Alkalimetalle bei Gegenwart eines feuchten Luftstroms, einer hohen Temperatur, bis jede Entwicklung von Säure oder Jod aufgehört hat, so hinterbleibt ein in kaltem Wasser unlöslicher, in verdünnten Säuren löslicher Rückstand, welcher aus einer Verbindung des *Aluminium-Alkali-doppelsilicats* mit einer gewissen Menge des Haloidsalzes, die zwischen 1,5 bis 6 Proc. schwankt, besteht. Die Zusammensetzung des Doppelsilicats entspricht der allgemeinen Formel,  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ . Die gebildeten Producte erscheinen immer in Form amorpher, einfachbrechender Körner, selbst wenn ein großer Ueberschuß des Haloidsalzes angewandt wird. Läßt man *Kaolin* auf 20 Theile Jodnatrium einwirken, so kann man leicht ein *jodhaltiges krystallisirtes Doppelsilicat* in Form doppelbrechender Prismen erhalten. Dieselben werden rasch durch Alkohol und besonders durch Wasser verändert. Nach dem Waschen mit Alkohol hält der unlösliche Theil noch 23 Proc. Jodür zurück, so daß das Silicat  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  sich mit mindestens  $\frac{1}{4}$  Mol. NaJ verbunden hat. Diese sämtlichen Verbindungen mit alkalischen Halogenüren werden von kaltem Wasser wenig verändert, etwas merkbarer von kochendem Wasser; sie schmelzen bei Hellrothgluth schwer oder gar nicht und werden schon durch verdünnte Säuren zersetzt. — Wird *Kaolin* mit der zehnfachen Menge Kalium- oder Natriumcarbonat bei Gegenwart eines feuchten Luftstromes zusammengeschmolzen, so finden in beiden Fällen zwei auf einander folgende Reactionen statt, von welchen die erste bei Kirschrothgluth, die zweite bei Hellroth-

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1140; Bull. soc. chim. [2] 46, 807. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1108.



gluth sich vollzieht, und deren jede von einer reichlichen Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Das bei der ersten Reaction mit kohlensaurem Kali erhaltene Product hinterläßt beim Behandeln mit 100 Theilen Wasser ein unlösliches amorphes Doppelsilicat, welches die gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das mit den Chloralkalimetallen erhaltene besitzt, nur frei von diesen ist. Bringt man die Mischung des Kaolins mit Kaliumcarbonat langsam zur Hellrothgluth und erhält die Schmelze auf dieser Temperatur, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man ein in kleinen farblosen, regulären Octaëdern krystallisirtes Doppelsilicat, dessen Sauerstoffverhältniß 1:1,4:0,45 nahezu einem *zweibasischen Silicat*  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  entspricht. Das mit Natriumcarbonat bei Kirschrothgluth erhaltene *Silicat* bildet prismatische, doppelbrechende Krystalle, welche jedoch von Wasser verändert und in Bruchstücke von Blättchen oder einen Haufen einfach brechender Körner umgewandelt werden und dann einem Silicat von der Formel  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$  entsprechen. Das bei lebhafter Rothgluth erhaltene Silicat bildet doppelbrechende Prismen, ist sehr veränderlich durch Wasser, und in seiner Zusammensetzung dem *zweibasischen Silicat*  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  entsprechend. Die aus dem Kaolin mittelst der zehnfachen Menge Kalihydrat erhaltenen Producte scheinen die gleichen zu sein, ob man unterhalb der dunklen Rothgluth oder bei Kirschrothgluth operirt. Nur nimmt die Menge des in Wasser unlöslichen Theils in dem Maße ab, als die Temperatur höher wird. Man muß daher unter allen Umständen mit dem Schmelzen aufhören, sobald der Kaolin sich in Octaëder verwandelt hat. Die Zusammensetzung der hübschen Octaëder, welche leicht Kohlensäure anziehen, entspricht einem noch *basischeren Salze*, als dem mit Carbonat erhaltenen. Die Einwirkung des geschmolzenen Natronhydrats auf Kaolin ist eine sehr rasche, doch gelang es Ihm nicht, ein homogen krystallisirtes Product zu erhalten.

C. Chabrié<sup>1)</sup> brachte eine vorläufige Notiz über *Fluorsilicate des Aluminiums und Berylliums*. Kocht man 5 g Chloraluminium

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 284.



mit 100 g Kieselfluorwasserstoffsäure, so erhält man eine gallertige Masse, wie sie schon Berzelius beschrieben hat. Läßt man dagegen 0,5 g Chloraluminium mit 200 g Kieselfluorwasserstoffsäure längere Zeit kochen, so entstehen beim Erkalten sehr hübsche Krystalle eines *Aluminiumfluorsilicats*, die bei 100° keine Veränderung erleiden. Mit Fluoraluminium erhält man unter den analogen Bedingungen gleichfalls Krystalle, welche noch nicht analysirt sind. Frisch gefälltes *Berylliumhydroxyd*, mit einem grossen Ueberschuß kochender Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, giebt deutliche und homogene Krystalle von *Berylliumfluorsilicat*.

P. Didier<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von wolframsaurem Natron auf schmelzendes Cerchlorid krystallisirte *Cerwolframate* dargestellt. Erhält man, geschützt gegen jede oxydirende und reducirende Einflüsse, eine Mischung von gleichen Theilen neutralem Natriumwolframat und wasserfreiem Cerchlorid im Schmelzen, so gewinnt man nach dem Erkalten honiggelbe Krystalle. Dieselben reagiren stark auf das polarisirte Licht, sind in die Länge entwickelt, längs gestreift oder cannellirt. Sie enthalten noch Chlor; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $3(\text{Ce O. WO}_3) \cdot \text{Ce Cl}_2$  ( $\text{Ce} = 94$ ). Wiederholt man denselben Versuch mit einem Ueberschuß von Cerchlorid, so erhält man ganz andere Krystalle in Form hübsch ausgebildeter hexagonaler Tafeln, je nach der Dicke von dunkelrother bis gelblicher Farbe. Sie sind dem Aeufsern nach identisch mit den von Radominski<sup>2)</sup> bei der Einwirkung des wolframsauren Natrons auf die Chloride des Cerits erhaltenen. Ihre Analyse entspricht am besten der Formel  $3(\text{Ce}_3 \text{O}_2 \text{Cl}_2) \cdot 2 \text{WO}_3$ . Die gleichen Krystalle entstehen auch, wenn man nach der Methode von Debray auf ein Gemenge von Ceroxyduloxyd und Wolframsäure Salzsäuregas bei hoher Temperatur einwirken läßt. Reine Cerwolframate bilden sich, wenn man in schmelzendes Natriumparawolframat Ceroxyduloxyd in kleinen Portionen einträgt, die nicht genügen, um die freie Säure zu neutralisiren. Beim Behandeln mit Wasser hinterbleibt das neu-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 823. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 23, 194.

*trale Cerwolframat*,  $\text{CeO} \cdot \text{WO}_3$ , als ein Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern bestehend, ganz analog den Scheelitkrystallen. Beim Schmelzen von gefällttem Cerwolframat und Kochsalz unter Abhaltung der Luft erhält man glänzendere und gröfsere Octaëder von derselben Zusammensetzung. Löst man endlich gefälltes Cerwolframat in neutralem Natriumwolframat, so erhält man eine Krystallmasse vom Aussehen der Schwefelkrystalle. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit neutralem Natriummolybdat und Cerchlorid erhielt Er in beiden Fällen das *neutrale Cermolybdat*,  $\text{CeO} \cdot \text{MoO}_3$ , in gelben Krystallen, die, wenn eine Reduction eintreten konnte, grün oder schwärzlich gefärbt waren. Die neutralen Wolframate und Molybdate des Cers scheinen dieselbe Form wie der Scheelit zu besitzen. Ein *Chlormolybdat des Cers* darzustellen, wollte Ihm auf keine Weise gelingen. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom verflüchtigte sich die Molybdänsäure vollständig und es blieb nur ein Oxychlorid des Cers zurück.

A. Cossa<sup>1)</sup> bemerkte dazu, dafs Er<sup>2)</sup> schon im Jahre 1880 das krystallisirte *Cerwolframat* dargestellt habe, und dafs die Krystalle damals von Q. Sella gemessen worden seien. Das krystallisirte *Cermolybdat* sei von Ihm schon 1884 durch blofses Schmelzen des amorphen Salzes in Octaëdern, isomorph mit dem Wulfenit, erhalten worden. Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen gleicher Moleküle Cersulfat und Natriummolybdat, so erhält man zuerst einen weissen, gallertigen Niederschlag, welcher jedoch bald die Farbe ändert, gelb und krystallinisch wird. Beim Schmelzen dieses Molybdats in einer indifferenten Atmosphäre erhält man eine gleich zusammengesetzte Krystallmasse, welche mit Quadratoctaëdern durchsetzt ist. Diese Krystalle haben das specifische Gewicht 4,56. Die Form des Cermolybdats bestätigt daher die Analogie der Molekularstructur einiger Verbindungen der Elemente der Cergruppe mit den entsprechenden Verbindungen des Calciums und Bleies. In ausführlicher Weise theilte Derselbe die Messungen der von Ihm schon

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1315. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 294.

früher erhaltenen Wolframate und Molybdate des Cers und Didyms mit. Das *Cerwolframat*, durch Schmelzen von amorphem Wolframat mit Chlorkalium dargestellt, hat nach Q. Sella die Kantenwinkel  $80^{\circ} 30'$  an der Spitze,  $48^{\circ} 27'$  an der Basis. Die octaëdrischen Krystalle des neutralen *Didymmolybdats*,  $\text{DiMoO}_3$ , sind von röthlicher Farbe, haben Glasglanz und zeigen das specifische Gewicht 4,75. Sie sind quadratisch, mit einem Winkel von etwa  $80^{\circ}$  der Octaëderkanten und  $48\frac{1}{2}^{\circ}$  der Basiskanten,  $a:b:c = 1:1:1,569557$ . Die durch Schmelzen von Cerwolframat erhaltenen Octaëder sind nach la Valle<sup>1)</sup> ebenfalls quadratisch, mit ganz ähnlichen Winkeln,  $a:b:c = 1:1:1,558805$ . Schmilzt man in einer indifferenten Atmosphäre *amorphes Bleimolybdat*, so erhält man eine homogene krystallinische Masse von sehr blaßgelber Farbe und dem specifischen Gewicht 6,62. Dieselbe zeigt unter dem Mikroskop kleine Octaëder, die auf das polarisirte Licht wirken.

C. Morton<sup>2)</sup> hat Seine krystallographischen Untersuchungen der von Cleve<sup>3)</sup> dargestellten *Didymverbindungen* ausführlich veröffentlicht.

Lecoq de Boisbaudran<sup>4)</sup> verfährt bei der *Fällung der seltenen Erden mit Kaliumsulfat* folgendermaßen. Die ziemlich verdünnte Lösung der Erden wird mit einer gesättigten oder nicht gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt. Sobald sich ein Doppelsalz bildet, wird dieses gesammelt und zu der Flüssigkeit nach und nach verdünnter Alkohol in kleinen Portionen gesetzt, wobei jedesmal eine neue Fällung des Doppelsalzes entsteht. Man erhält derart am Ende der Fractionirung die in dem wässerigen Kaliumsulfat löslichsten Erden.

Nach H. Robinson<sup>5)</sup> ist entgegen den Angaben von C. Wolf<sup>6)</sup> in Uebereinstimmung mit denen anderer Beobachter<sup>7)</sup>

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 234; Ber. 1886, Ref. 536; Ausz. aus Atti d. R. Acc. d. Lincei 1886, 320. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 517; Ausz. aus Ofersigt af K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1885, 189—199. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 480. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 398. — <sup>5)</sup> Chem. News 54, 229. — <sup>6)</sup> JB. f. 1868, 200. — <sup>7)</sup> Vergl. Bunsen, JB. f. 1858, 129; Bührig, JB. f. 1875, 204; Hermann, JB. f. 1864, 193; Jolin, JB. f. 1874, 255.

die Farbe des *Ceroxyds* nicht rein weiß, sondern gelblich. Auch ist das von Wolf ermittelte Atomgewicht des *Cers* = 137 zu niedrig<sup>1)</sup>, so daß allem Anschein nach Wolf kein reines Oxyd in Händen hatte.

Die Untersuchung von P. T. Clève<sup>2)</sup> über das *Samarium* findet sich auch ausführlich in den *Chemical News*<sup>3)</sup> veröffentlicht.

Nach W. Crookes<sup>4)</sup> ist die orangefarbene Linie<sup>5)</sup>  $\lambda = 609$ ,  $\frac{1}{\lambda^2} = 2693$ , welche in dem Spectrum der Samarskiterden auftritt, nicht dem Gemenge von *Yttrium-* und *Samariumoxyd* zuzuschreiben, sondern sie gehört wahrscheinlich einem neuen im *Samarskit* vorkommenden *Element* an. Das aus dem *Gadolinit* abgeschiedene Gemenge der beiden Erden zeigt in keinem Falle diese orangefarbene Linie, und es geht daraus hervor, daß dieselbe weder dem Yttrium, noch dem Samarium, noch einem Gemenge der beiden angehört.

W. Crookes<sup>6)</sup> hat die bisher für einheitlich gehaltene *Yttererde* durch viele 1000 mal wiederholte Fällungen der verdünnten Lösungen mit Ammoniak in fünf, wahrscheinlich acht Bestandtheile zerlegt. Nach ihrer Basicität geordnet, giebt die *unterste Erde*  $G\alpha$  ein *Phosphorescenzspectrum* im Vacuum, das aus einem tief blauen Streifen ( $\lambda = 482$ ) besteht, dann kommt eine *Erde*  $G\delta$  mit einem citrongelben Streifen ( $\lambda = 574$ ), dann wieder ein geschlossenes Paar grünblauer Linien  $G\beta$  ( $\lambda = 549$  und  $\lambda = 541$ , im Mittel 545) dann ein rother Streifen  $G\zeta$  ( $\lambda = 619$ ), dann ein tiefrother Streifen  $G\eta$  ( $\lambda = 647$ ); nächstdem kommt ein gelber Streifen  $G\varepsilon$  ( $\lambda = 597$ ), dann ein anderer grüner Streifen  $G\gamma$  ( $\lambda = 564$ ); diesem folgt beim Samarskit- und Cerityttrium die orangefarbene Linie  $S\delta$  ( $\lambda = 609$ ). Aehnlich hält Er auch das *Samarium* für noch weiter zerlegbar. Auch das *Gadolinium*<sup>7)</sup>, früher  $Y\alpha$  von Marignac, besteht nach Ihm aus drei verschiedene Streifen bildenden einfacheren Körpern  $G\beta$ ,  $S\delta$  und  $G\zeta$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Brauner, JB. f. 1885, 32; Robinson, JB. f. 1884, 49. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1885, 485. — <sup>3)</sup> Chem. News 53, 30, 45, 67, 80, 91, 100. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 1464. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 332. — <sup>6)</sup> Chem. News 54, 39, 155; Monit. scientif. [3] 16, 1301. — <sup>7)</sup> Dieser Bericht S. 406.

Er hebt zum Schluß noch die Vorzüge und die außerordentliche Empfindlichkeit der von Ihm gebrauchten Methode, die Phosphoreszenzspectra im Vacuum zu bestimmen, hervor.

Auch Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> theilte Seine Versuche über die *Reinigung der Yttererde* mit. Die auf gewöhnlichem Wege erhaltene reinste Yttererde wurde 32 Fällungsreihen mit Ammoniak unterworfen. Die letzte Fällung mit Ammoniak in der 32. Serie zeigte schon eine viel weniger lebhafte Fluorescenz, als das ursprüngliche Präparat. Noch mehr war das Emissionspectrum modificirt. Die Streifen von  $Z\alpha$  und  $Z\beta$  hatten beträchtlich an Intensität verloren, während die des Samariums ihre ursprüngliche Stärke bewahrt hatten. Auch die Farbe der Fluorescenz hatte sich von Gelbgrün in Orangegelb geändert. Diese Yttererde wurde hierauf 26 Fällungsserien durch Oxalsäure unterworfen. In dem Maße, als die Arbeit fortschritt, verminderte sich die Fluorescenz der aus den zuletzt gefällten Oxalaten abgeschiedenen Erden. Im Gegensatz zu der Fällung mit Ammoniak schwächten sich die Streifen des Samariums rascher ab, als die von  $Z\alpha$  und  $Z\beta$ . Die letzten Oxalate der 26. Reihe lieferten nach der Calcination eine sehr weiße Erde, deren Sulfat keine merkbaren rothen, grünen, blauen und violetten Streifen in dem von Crookes<sup>2)</sup> beschriebenen Phosphoreszenzspectrum mehr gab. Der citrongelbe Streifen von  $Z\alpha$  allein ist noch sichtbar. Diese so gereinigte Yttererde zeigt auch nach der Mischung mit Kalk keine Fluorescenz mehr, und ihre salzsaure Lösung, der directen Wirkung des Inductionsfunkens unterworfen, liefert einzig und allein das wohlbekannte glänzende Spectrum des Yttriums.

Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> hatte in einem der französischen Akademie am 27. April 1886 verschlossen eingereichten Schreiben die Ansicht ausgesprochen, daß die Erde des *Holmiums* von Clève<sup>4)</sup> nicht homogen sei, sondern mindestens zwei Elemente einschliesse, von denen das eine noch stark die Absorp-

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 627. — <sup>2)</sup> Dieser Bericht S. 403. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1003, 1005; Chem. News 53, 265. — <sup>4)</sup> JB. f. 1879, 245.

tionsbänder von  $\lambda = 753$  und  $451,5$  und fast gar nicht mehr die von  $\lambda = 640,4$  und  $536,3$  zeigt, während das andere die Streifen von  $\lambda = 753$  und  $451,5$  nur noch schwach erkennen läßt, obgleich die von  $\lambda = 640,4$  und  $536,3$  sehr deutlich hervortreten. Da die letzten Streifen diejenigen sind, welche Soret<sup>1)</sup> und Clève<sup>2)</sup> zur Auffindung der neuen Erde geführt haben, so wird der Name *Holmium* für das diese Streifen veranlassende Element beizubehalten sein. Für das andere Element, welches die Streifen  $753$  und  $451,5$  zeigt, schlägt er den Namen *Dysprosium* = Dy vor. Er hat seitdem Seine Versuche fortgesetzt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Erden, welche nicht mehr die Streifen des Holmiums zeigen, aber sehr gut die des Dysprosiums, sind noch sehr reich an *Terbinerde*, können aber nicht dieser Erde selbst beigelegt werden. Die Streifen des Dysprosiums gehören auch nicht dem Erbium, Samarium oder Didym an, deren hauptsächlichste in den besten Präparaten dieser Erden nicht vorhanden sind. Die Fractionirung mit Kaliumsulfat und Alkohol hatten übrigens das Didym und Samarium an die Spitze, das Erbium an das Ende, sogar noch unter das Holmium gebracht. Mit den so gereinigten Erden sieht man außer den Streifen  $753$  und  $451,5$  noch: 1) ein sicheres Anzeichen von  $804$ ; 2) einen breiten und nebeligen Streifen bei ca.  $475$ . Dieser Streifen fällt zusammen mit dem weniger breiten und brechbaren, welchen man sieht, wenn reichlich Holmium zugegen ist, und für welchen Er die Wellenlänge  $473,7$  bestimmt hat; 3) einen wenig breiten Streifen, wahrscheinlich mit demjenigen übereinstimmend, welcher von Soret<sup>3)</sup> als zweifelhaft bei  $430$  angegeben ist, und dessen Lage Er bei  $427,5$  bestimmt hat. Dieser letztere ist in allen Seinen Präparaten von reinem Didym leicht sichtbar, und zeigt sich auch in allen Gemengen, welche zugleich Holmium und Didym enthalten. Im Allgemeinen unterliegen diese Streifen den gleichen Veränderungen der Intensität und scheinen sie dem Dysprosium zugeschrieben werden zu müssen. Er war schon längst überzeugt, daß der Streifen  $\lambda = 475$  keinem

---

1) JB. f. 1879, 246. — 2) JB. f. 1879, 245. — 3) JB. f. 1880, 209.

bis jetzt bekannten Element angehört; aber die außergewöhnliche Schwierigkeit, der man bei der Trennung des Dysprosiums von Holmium und Erbium einerseits und dem Terbium andererseits begegnet, hatte ihn bisher verhindert, seine Beobachtungen zu veröffentlichen.

Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> hatte Gelegenheit, eine Probe von unreiner *Mosandrinerde* von Lawrence Smith<sup>2)</sup> zu untersuchen. Dieselbe enthielt viel Didym und Samarium; nach Entfernung der letzteren konnte das Funkenspectrum von  $Y\alpha$  sehr schön beobachtet werden. Da aber die Erde  $Y\alpha$  nur wenig gefärbt ist, die Mosandrinerde aber von Smith als stark orangegelb gefärbt beschrieben wird, und auch von ihm in der That als tief orangegelb, mit starker Fluorescenz von  $Z\alpha$  und  $Z\beta$ , mit Vorwiegen von letzterem abgeschieden wurde, so ist es wahrscheinlich, daß die Mosandrinerde wesentlich aus einer Mischung von  $Y\alpha$  und Terbinerde, letztere im Ueberschuß, besteht.

Marignac<sup>3)</sup> hat für das Metall der Erde  $Y\alpha$  den Namen *Gadolinium* (Symbol Gd) endgültig in Vorschlag gebracht.

In den hinterlassenen Papieren von E. Linnemann<sup>4)</sup> hat sich ein Manuscript mit dem Titel „*Austrium, ein neues metallisches Element*“, vorgefunden. Das neue Metall ist in dem *Orthit* von Arendal enthalten. Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher nach Entfernung der Hauptmenge des Eisens durch Oxalsäure beim Abstumpfen mit Ammoniak und schließlichem Behandeln mit oxalsaurem Ammoniak ca. noch 16 Proc. seltene Erden liefert, giebt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der wesentlich aus Blei-, Kupfer-, Zinn- und Arsensulfiden besteht. Das möglichst neutralisirte oder mit Natriumacetat versetzte Filtrat, aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder auch durch Schwefelammon gefällt, giebt Niederschläge, die zunächst Kupfer, Blei, Zink, Cadmium, Thallium, Eisen, Calcium, Magnesium, Austrium und etwas Thonerde enthalten. Um das Austrium davon zu trennen, löst man in Salzsäure,

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 647 — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 262. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 902. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 7, 121.



dampft ein, wobei Thalliumchlorid zurückbleibt, und versetzt die Lösung der Chloride mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, fällt mit etwas Schwefelnatrium und filtrirt die Schwefelmetalle ab, wobei das Austrium in Lösung bleibt. Läßt man diese Lösung bis zur Umwandlung von Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Theil des Austriums gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil bleibt in Lösung, und wird daraus nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt, was mehrmals wiederholt werden muß. Außerdem enthält dieser Niederschlag Kupfer, Blei und namentlich Zink, von welchem es am schwierigsten zu trennen zu sein scheint. Das neue Element giebt ebenso wenig wie das Zink ein Flammenspectrum, dagegen giebt es im Funken der Chloridlösung ein ausgezeichnetes Linienspectrum, von welchem besonders zwei Linien im Violett  $\lambda = 416,5$  und  $403$  charakteristisch sind.

Nach einer Mittheilung von Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> ist das *Austrium* wahrscheinlich identisch mit dem *Gallium*. Die beiden von Linnemann (oben) näherungsweise gemessenen Streifen  $403,0$  und  $416,5$  fallen mit denen des Galliums  $403,2$  und  $417,05$  zusammen. Bei beiden ist der Streifen  $417$  der stärkste.

J. R. Strohecker<sup>2)</sup> will in den diluvialen *Thonen* von *Hainstadt* beträchtliche Mengen *Ceritoxide*, *Yttererde*, *Beryllerde*, *Didym-*, *Lanthanoxyde* nachgewiesen haben, was von C. W. Blomstrand<sup>3)</sup> und Schertel<sup>4)</sup> als Irrthum zurückgewiesen wird.

G. St. Johnson<sup>5)</sup> vermuthet aus der alkalischen Reaction, welche das mit gebrannter Magnesia zusammengebrachte Wasser zeigt, und aus der Fällbarkeit dieses Waschwassers mit Schwefelsäure und phosphorsaurem Natron das Vorhandensein *seltener Erden* (?).

A. Pringle<sup>6)</sup> will in einem eisenhaltigen Gestein der unter-silurischen Formation in der Grafschaft *Selkirk* am Tweedfluß

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1436. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 182; Chem. News 53, 136; 54, 207; vergl. auch die Ceritoxide in praktischer Anwendung J. pr. Chem. [2] 33, 260 und eine Entgegnung von Strohecker, Ber. 1886, 1099; Chem. News 54, 7. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 483. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1368. — <sup>5)</sup> Chem. News 54, 88. — <sup>6)</sup> Chem. News 54, 167.



einige wahrscheinlich neue (?) *Elemente* entdeckt haben. Das eine *Polymnestum* ( $Pm = 74$ ) ist von dunkler Farbe und konnte noch nicht völlig geschmolzen werden. Es bildet vier Oxyde. Das Monoxyd ist wasserfrei, schön grün, sein Hydrat weiß, seine Salze bald grün, bald weiß. Es löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit grüner Farbe. Das Monosulfid wird erst nach längerer Zeit ähnlich wie Eisensulfid mit dunkelgrüner Farbe gefällt. Getrocknet wird es weiß, nimmt jedoch seine dunkle Farbe beim Befeuchten wieder an. Es löst sich selbst in schwachen Säuren, z. B. Essigsäure. Das Sulfat des Monoxyds ist weiß, unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder heraus. Es löst sich auch beim Kochen mit Sodalösung, und kann dadurch leicht von anderen Metallen getrennt werden. Das Oxalat bildet mit oxalsauren Alkalien schwer lösliche Doppelsalze. Die löslichen Salze werden durch Jodkalium, Borate und Phosphate weiß gefällt. Das Tartrat ist weiß und krystallinisch, verwittert jedoch an der Luft und färbt sich grün. Wird das Monoxyd mit Ammoniumnitrat erhitzt, so bläht es sich auf und giebt das Dioxyd; dann erglimmt es, indem sich das Trioxyd bildet. Das Monochlorid löst sich einmal getrocknet nicht mehr leicht in Wasser auf. Es ist weiß und giebt keine Reaction mit Ferrocyan- und Ferricyankalium. Das Dichlorid wird im Wasserstoffstrom nur zum Monochlorid reducirt und verflüchtigt sich als solches bei mäßiger Hitze. Die Salze des Monoxyds sind sehr geneigt, bei längerem Stehen in solche des Dioxyds überzugehen, können jedoch durch Behandlung mit Weinsäure wieder reducirt werden. Das Dioxyd gleicht im Aussehen dem Eisenoxyd. Die meisten seiner Salze sind löslich und gelb gefärbt; sie werden durch Schwefelammonium gefällt. Das Disulfid ist dunkelbraun, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure. Das Dichlorid ist trocken weiß, in Lösung gelb und zerfließlich, unlöslich in Alkohol und Aether. Ferrocyan- und Ferricyankalium fällt weiß, Ferricyankalium gelb. Die Salze des Dioxyds geben mit Ammoniumsalzen Doppelsalze, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden. Das Trioxyd ist weiß, unschmelzbar und nicht flüchtig bei Weißglüh-

hitze, löst sich sehr wenig in reinem Wasser, ein wenig mehr in Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, noch mehr in heißer concentrirter Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff fällt aus ihrer Lösung ein hellgelbes Sulfid, welches sich in Alkalisulfiden löst und leicht beim Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt wird. Das Trioxyd wirkt wie eine Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verbindet es sich damit, weniger gut auf nassem Wege. Es bildet Doppelsalze mit den Alkalien und vielen Metalloxyden. Die meisten dieser Salze sind löslich und werden durch Mineral-säuren nicht zersetzt. Mit Chlorbaryum, Strontium-, Blei- und Quecksilbersalzen entstehen auch in der angesäuerten Lösung Niederschläge, von denen der Baryumniederschlag am vollständigsten gefällt wird; derselbe wird durch Kochen mit Natriumcarbonat nicht vollständig zersetzt, sondern muß damit zusammen-geschmolzen werden. Kurz, die Salze des Trioxyds gleichen größtentheils denen der Schwefelsäure, sind jedoch noch beständiger als diese. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat oder -nitrat, wird das Trioxyd noch weiter, vielleicht zu einem Pentoxyd, oxydirt. Er glaubt noch weitere *neue Elemente* isolirt zu haben. Das eine ist dem Eisen sehr ähnlich, wird vom Magnet angezogen und bildet ein Monoxyd, ein Sesquioxyd und ein Trioxyd. Aus dem Sesquioxyd erhält man eine Art Berlinerblau. Ein anderes Metall, *Erebodium*,  $Eb = 95,4$ , ist so schwarz wie Kohle, und auch sein niederstes Oxyd ist dunkel gefärbt. Ein weiteres Metall, daß Er bis jetzt nur als hellgraues Pulver erhalten konnte, nennt Er *Gadenium*. Sein Aequivalentgewicht ist 43,6; das Monoxyd ist roth und giebt weißse Salze; das Dioxyd crème-farbig und giebt gelbe Salze. Ein *anderes Metall*, dessen Aequivalent noch nicht bestimmt werden konnte, gleicht dem Blei an Farbe und Weichheit, ist leicht schmelzbar und flüchtig und giebt gelbe und grüne Salze. Zuletzt erwähnt Er noch eines nicht metallischen oder halb metallischen Elements von rother Farbe, welchem Er den Namen *Hesperisium* ( $He = 45,2$ ) beilegt.

Osmond <sup>1)</sup> hat eine Untersuchung über die beim Erhitzen

---

<sup>1)</sup> Compt. rend 108, 743.

und Wiedererkalten des *Stahls* vor sich gehenden Erscheinungen angestellt, auf deren Details hier verwiesen sei.

F. Isambert<sup>1)</sup> hat die Einwirkung des *Chlorwasserstoffs* auf *metallisches Eisen* untersucht mit folgenden Resultaten. Die Menge des Wasserstoffs, welche bei dieser Reaction frei wird, ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. So enthält das Gas, welches nicht mehr auf das Eisen einwirkt, bei Dunkelrothgluth 89 bis 91 Proc. Wasserstoff, bei lebhafter Rothgluth 67 bis 69 Proc., und bei einer noch mehr gesteigerten Temperatur nur noch 55 Proc. freien Wasserstoff. Die Wirkung der Salzsäure auf das Eisen ist daher die gleiche, wie die des Wasserdampfes. A priori wäre man versucht, das Umgekehrte anzunehmen. Jedoch begreift sich dieses Resultat, wenn man überlegt, daß die Bildungswärme der Salzsäure sich mit der Temperatur vermehrt, während die des Eisenchlorürs sich umgekehrt verhält. Der Druck ist von keinem Einfluß auf dieses Resultat. Eine bei dieser Gelegenheit sich zeigende Erscheinung ist eine directe Consequenz der gefundenen Thatsachen. Das Eisen scheint sich zu verflüchtigen und von den kälteren zu den heißeren Partien der Porcellanröhre zu destilliren. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß das Gasgemisch, welches das Eisenchlorür bei etwas niedrigerer Temperatur noch mitzureißen vermag, unter Rückbildung von Salzsäure reducirend wirkt, wenn die Temperatur sich erhöht. Läßt man dasselbe Gasgemisch wiederholt durch die Röhre circuliren, so kann man bemerkenswerthe Quantitäten Eisen, das sich zuletzt in schönen glänzenden Krystallen absetzt, von einer Stelle zu der anderen treiben.

A. L. Beënd<sup>2)</sup> empfiehlt zur *Reduction von Eisenoxydlösungen*, das amalgamirte Zink in einem aus einem durchlöcherten Platinblech hergestellten kleinen Behälter, der an einem dicken Platindraht befestigt ist, in die zu reducirende Flüssigkeit einzuführen, und ein anderes Platinblech so in diese Flüssigkeit hineinzustellen, daß es mit dem Platindraht in Verbindung kommt, ohne jedoch das Zink direct zu berühren. Es wird so

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 423. — <sup>2)</sup> Chem. News 53, 269.

ein galvanischer Contact hergestellt und es entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas auf der Oberfläche des Blechs, ohne daß dasselbe amalgamirt und in seiner reducirenden Wirkung beeinträchtigt werden kann.

C. L. Bloxam<sup>1)</sup> schlug zur *Darstellung von eisensaurem Kali* für *Vorlesungszwecke* folgendes Verfahren vor: Man setzt ein Stückchen Kalihydrat zu etwas Eisenchloridlösung, fügt dann einige Tropfen Brom hinzu und erwärmt, wenn nothwendig, gelinde. Die resultirende dunkle Masse löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe, welche sich einige Stunden unzersetzt erhält. Chlorbaryum erzeugt einen purpurrothen schweren Niederschlag von *Baryumferrat*. Eine schöne rothe Lösung von *eisensaurem Kalk* erhält man auf Zusatz von etwas *Eisenchlorid* zu *Chlorkalk*. Auf der Bildung von Calciumferrat beruht auch die rothe Farbe, mit welcher sich manche Chlorkalksorten in Wasser lösen.

L. Pebal<sup>2)</sup> hat nähere Angaben über das *Kohlenstoffnickel* gemacht. Zur Darstellung des Rohnickels wurde Nickeloxydul in kurze cylindrische Stücke geformt und, in Zuckerkohle gebettet, in einem Porcellantiegel, welcher, mit Zuckerkohle umgeben, in einem größeren hessischen Tiegel stand, zwei Stunden lang im Coaksfeuer der Weißgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigten sich die Nickeloxydulstücke in Klümpchen von geschmolzenem metallischem *Nickel* verwandelt, welche auf ihrer Oberfläche mit Plättchen von Graphit bedeckt waren. Dieselben wurden in einer aus gebranntem Kalk auf der Drehbank cylindrisch gebohrten Form, welche mit Zuckerkohle umgeben und in einen hessischen Tiegel gestellt wurde, zusammengeschmolzen. Nach dem Abdrehen der äußeren Schicht hatte die Stange schönen Metallglanz. Die Bruchfläche zeigte größte Aehnlichkeit mit dem Gufseisen. Der beim Auflösen sich entwickelnde Wasserstoff hatte ähnlichen Geruch, wie der beim Auflösen von Eisen oder Zink entwickelte. Die Zusammensetzung des Nickels war: 1,13 Proc. Graphit mit 0,14 Proc. Asche und 0,98 Proc. Kohlen-

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 43. — <sup>2)</sup> Annal. Chem. 233, 160.

stoff, 0,28 Proc. gebundener Kohlenstoff, 0,20 Proc. Eisen. Um zu ermitteln, ob ähnlich wie beim Eisen das Verhältniß zwischen dem chemisch gebundenen und graphitischen Kohlenstoff durch das mehr oder weniger rasche Abkühlen geändert wird, wurde der Rest der Nickelstange in einem kleinen englischen Graphittiegel, der ganz von Kohle umgeben in einem größeren Tiegel stand, geschmolzen und in eine eiserne Höllesteinform ausgegossen. Der Bruch des erhaltenen blanken Stängelchens zeigte eine lichtere Farbe und ein feineres Korn, als die ursprüngliche Stange; auch die beim Auflösen zurückbleibenden Graphitblättchen waren viel kleiner als früher. Die Menge des Graphits betrug 0,92 Proc. mit 0,14 Proc. Asche und 0,78 Proc. Kohle, chemisch gebundener Kohlenstoff 0,61 Proc. Am Nickel bleibt daher, wie am Eisen, beim raschen Erstarren mehr Kohlenstoff chemisch gebunden und wird weniger Graphit ausgeschieden, als beim langsamen Erkalten. Die Fähigkeit des *Nickels*, Kohlenstoff aufzunehmen, ist geringer als die des Eisens.

F. Kehrman <sup>1)</sup> hat eine neue Classe von *Verbindungen des Kobaltoxyds* dargestellt. Die Sesquioxyde der Metalle der Eisen-Gruppe und des Aluminiums lösen sich bekanntlich leicht in wässriger Oxalsäure und geben mit den Oxalaten der Alkali- und Erdalkalimetalle gut krystallisirende Doppelsalze, von denen die mit Kalium die allgemeine Formel  $K_6 M_2 (C_2 O_4)_6 \cdot 6 H_2 O$  besitzen. Es schien daher nicht unwahrscheinlich, daß auch Kobalt und Nickel unter geeigneten Bedingungen analoge Verbindungen bilden können. Es hat sich nun in der That gezeigt, daß wenigstens das Kobaltoxyd eine Reihe gut krystallisirter, wenn auch unbeständiger Doppelsalze bilden kann. Das *Kalium-Kobaltioxalat*,  $K_6 Co_2 (C_2 O_4)_6 \cdot 6 H_2 O$ , bildet sich neben mehr oder weniger Oxydulsalz, wenn 1 Mol. frisch gefällten Kobaltoxydhydrats mit etwas mehr als 6 Mol. fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas fein gepulverter Oxalsäure und so viel Wasser vermischt wird, daß ein dicker Brei entsteht, und dieses Gemisch 14 Tage bis 3 Wochen sich selbst überlassen wird. Man filtrirt die

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3101.

erhaltene tiefgrüne Lösung und versetzt dieselbe mit dem gleichen Volumen Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfällt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des Alkohols in möglichst wenig Wasser von 30° und läßt die filtrirte Lösung im Vacuum verdunsten, wobei man fast schwarze, prachtvoll ausgebildete, anscheinend monosymmetrische Krystalle, welche deutlichen Dichroismus (Dunkelblau und Smaragdgrün) zeigen, erhält. Durch kalt gesättigte Kochsalzlösung werden 3 Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in prächtigen Pyramidentetraedern krystallisirende Tripelsalz, isomorph mit dem auf gleichem Wege zu erhaltenden Chromoxydsalz. Mit Chlorbaryum entsteht ein schwer lösliches, in grünen Nadeln ausfallendes *Baryumdoppelsalz*. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; beim Kochen tritt jedoch rasch Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein. Kohlensaure und ätzende Alkalien fällen schwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bilden sich Kobaltammoniakverbindungen; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken schon in der Kälte reducirend.

G. Rousseau<sup>1)</sup> hatte früher<sup>2)</sup> im Zusammenschmelzen von Manganchlorür mit einem alkalischen oder erdalkalischen Chlorid eine allgemeine Methode kennen gelehrt, um *Manganite* darzustellen. Bei Weißgluth entstand derart ein *Calciummanganit*,  $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ , während bei einer etwas niederen Temperatur ein *Calciumdimanganit*,  $2\text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ , sich bildete. Er schloß daraus, daß mit Erniedrigung der Temperatur das mit dem Kalk verbundene Manganhyperoxyd sich zu polymerisiren bestrebt sei. Es war zu erwarten, daß bei noch niedrigeren Temperaturen diese Polymerisation zunehmen werde. In der That erhielt Er beim Erhitzen der Mischung von Manganchlorür und Calciumoxychlorid auf der Bunsen'schen Lampe während sechs Stunden einen Kranz von feinen schwarzen Nadeln, aus einem *Calciumtrimanganit*,  $3\text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ , bestehend. Es ist wahrscheinlich, daß

---

<sup>1)</sup> Compt rend. 102, 425, 616. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1913.

man bei einer noch niedrigeren Temperatur noch condensirtere Producte erhalten wird, welche sich dem in der Kälte bereiteten Pentamanganit von Gorgeu<sup>1)</sup> nähern. Diese fortschreitende Polymerisation tritt jedoch nicht bei allen Manganiten ein. Diejenigen des *Strontians* und *Baryts* verhalten sich ganz anders. Erhitzt man eine Mischung von Chlorstrontium, Strontian und Chlormangan, so erhält man das *Strontiummanganit*,  $\text{MnO}_2 \cdot \text{SrO}$ . Erhitzt man weniger stark, so entstehen feine schwarze Nadeln des *Strontiumdimanganits*,  $2\text{MnO}_2 \cdot \text{SrO}$ . Erhitzt man dieselbe Mischung bei noch niedrigerer Temperatur, so erhält man wieder das normale Manganit. Das Dimanganit des Strontians kann daher nur zwischen etwa 1000 und 1100° bestehen, bei niedrigeren oder höheren Temperaturen zersetzt es sich und geht in Monomanganit über. In ähnlicher Weise verhält sich auch das *Baryummanganit*. Bei hoher Temperatur (1100°) entsteht ausschließlich das Monomanganit, bei etwas niedrigerer neigt sich die Zusammensetzung der Verbindung einem Dimanganit zu, erreicht gegen 1000° ein Maximum und bei noch niedrigerer Temperatur bildet sich wieder das Monomanganit zurück. Steigert man die Temperatur bis zur Weißglühhitze, so verschwinden die Manganite und wandeln sich vollständig in Manganate um. Berücksichtigt man, daß beim Erhitzen des Gemenges von Chlorstrontium und Strontian mit Manganchlorür zunächst Strontiummanganat entsteht, daß sich dieses beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoff und Manganit dissociirt, bei Weißgluth aber wieder in Manganat umwandelt, so scheint die Zersetzung der erdalkalischen Manganate einen Kreis zu durchlaufen. Nahezu Null bei dunkler Rothgluth, wird dieselbe schon sehr bemerkbar in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Es entsteht ein Monomanganit. Bei einer Temperatur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Silbers und des Kupfers liegt, erreicht die Dissociation ihr Maximum unter Bildung eines Dimanganits, bei einer höheren Temperatur, zwischen dem Schmelzpunkte des Kupfers und des Goldes erscheint wieder das Monomanganit und bei einer noch höheren Temperatur (1500°

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1862, 156.



beim Baryt, 1600° beim Strontian) wird wieder das Manganat zurückgebildet. Bei allen solchen Processen hat man zwei umgekehrte Wirkungen zu unterscheiden. Einerseits zersetzt sich das Manganat fortschreitend unter der Wirkung der Wärme, und bildet das unter den Versuchsbedingungen beständige Manganit; andererseits sucht in Berührung mit Luft das Manganit sich umzuwandeln in das Manganat, entsprechend dem *Princip der grössten Arbeit*. Da diese beiden Vorgänge bei jeder Temperatur von der dunkeln Rothgluth bis zur Weissgluth zugleich wirksam sind, so resultirt daraus eine Reihe von *Gleichgewichtszuständen* zwischen dem Manganat, dem Manganit und dem atmosphärischen Sauerstoff. Bis zur Rothorangeluth überwiegt die *Dissociation* die chemische Wirkung, und man sieht daher eine beträchtliche Menge des Manganits entstehen. Aber diese Zersetzung ist begrenzt durch unaufhörliche Neubildung des Manganats. Es ist leicht, auf experimentellem Wege diese Oxydation zu zeigen. Man braucht nur das Baryum- oder Strontiummanganit in an freier Luft geschmolzenes Chlorür oder Bromür des entsprechenden Erdalkalimetalls einzutragen und man wird bei jeder Temperatur die sofortige Bildung von Manganat wahrnehmen. Bei Weissgluth wird dagegen die chemische Wirkung vorherrschend. Dafs auch hierbei noch die Dissociation stattfindet, läfst sich nachweisen, wenn man den Tiegel, nachdem beim Erhitzen an der Luft die Bildung von Manganat stattgefunden hat, bedeckt und so der Luft den Zutritt verwehrt. Man findet dann nach einer halben Stunde mikroskopische Krystalle des Manganits, die sich von den grünen Flocken des Manganats durch Abschlämmen trennen lassen. Die oben angeführte Anomalie ist daher nur eine scheinbare. In Wirklichkeit wächst die Dissociationsspannung mit der *Temperatur* in Uebereinstimmung mit dem allgemeinen Gesetze der endothermischen und umkehrbaren Prozesse. Aber bei Mitwirkung der Luft wird die Erscheinung maskirt durch das entgegengesetzte Spiel der chemischen Wirkung. Darin liegt der Schlüssel der Umkehrung der Reactionen. Während die Gröfse der Dissociation regelmäfsig zunimmt, schreitet die Aenderung der bei der Bildung des Manganats aus Manganit



und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaften Rothgluth an rascher fort und erreicht schliesslich einen solchen Werth, dass die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mangans eine grössere wird als diejenige, welche sich unter der Wirkung der Wärme zersetzen kann, so dass bald alles Manganit verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf die oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er<sup>1)</sup> in einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmilzt in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5 g getrocknetes Manganchlorür und schliesslich 3 g Natronsalpeter hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufigem Umrühren im Schmelzen. Wenn der grösste Theil des Nitrats zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, bei welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etwa vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mit mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durch kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarzen, seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung*  $12 \text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzung zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlornatriums ist eine unerlässliche Bedingung für das Entstehen dieser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbonat oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. Das Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der bekannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens und Chroms. Die Verbindung  $12 \text{MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  entspricht einem Grenzzustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sammelt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist, so erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, bei den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekularen Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* hervorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei der Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Manganit,

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 261.

aber schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. Um dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt ist, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, wird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft rasch, und es entsteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist  $5 \text{ MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . Erhitzt man bei Weißgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit,  $12 \text{ MnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus  $5 \text{ MnO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$  und  $12 \text{ MnO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$  bietet einiges Interesse. Sie zeigt, daß die manganige Säure  $\text{MnO}_2$  sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuheften vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult<sup>1)</sup> hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als  $\text{KHMnO}_4$ , d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läßt jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel  $\text{NaMnO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  die einzig zulässige.

Nach T. Klobb<sup>2)</sup> können verschiedene *Metallpermanganate* mit *Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Uebermangansäures Silber - Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 805. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 384.

unlösliches Pulver verwandelt; es explodirt unter dem Hammer. Behandelt man in gleicher Weise *Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink- und Magnesiumsalze*, so erhält man analoge Verbindungen. Die Kobaltsalze geben wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nur einen braunen Niederschlag. Mit *Luteokobaltchlorid* erhält man auf Zusatz von Kaliumpermanganat einen krystallinischen schwarzen Niederschlag, welcher aus heißem Wasser in kleinen glänzenden Würfeln, Octaëdern oder Würfeloctaëdern krystallisirt. Wendet man einen Ueberschuß von Luteokobaltchlorid an, so entstehen hexagonale Blättchen von einem prächtigen Violett. Der neue Körper enthält noch Chlor.

Nach M. Hönig und E. Zatzek<sup>1)</sup> ist im Gegensatze zu den Angaben von Gläser<sup>2)</sup> die Oxydation des *thioschwefelsauren Natrons durch Chamäleonlösung* auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber in neutraler Lösung eine vollständige. Es geht dies daraus hervor, daß das Filtrat nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum mit Bromwasser einen neuen Niederschlag giebt. Wahrscheinlich wird ein kleiner Theil nur zu Dithionsäure oxydirt, welche von der Chamäleonlösung in der Siedehitze nicht verändert wird. In ähnlicher Weise werden auch Glycerin und Alkohol nur in stark alkalischer Lösung durch Chamäleon vollständig oxydirt. Bezüglich der Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Permanganat in neutraler Lösung entstehenden Niederschlages, wofür Stingl und Morawski<sup>3)</sup> die Formel  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  aufgestellt haben, machen Sie auf die Veränderlichkeit desselben durch Auswaschen aufmerksam.

Dagegen bemerkte M. Gläser<sup>4)</sup>, daß die Menge des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats beim Kochen mit verdünnter Permanganatlösung höchstens einige Procente betrage (1,98 bis 2,69 Proc.), bei überschüssigem Permanganat und längerem Kochen noch weiter herabgedrückt und bei Anwendung von concentrirterer Permanganatlösung eine vollständige werden könne. Was die constante Zusammensetzung des bei der Ein-

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 48. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 520. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 275. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 7, 651.

wirkung des Permanganats entstandenen *Kaliummanganits*,  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , anbelangt, so hebt Er hervor, daß sich Seine Angaben immer nur auf das in neutraler Lösung bei Kochhitze entstandene beziehen, und daß unter diesen Umständen der Mangan Gehalt des Niederschlages constant ca. 52 Proc. beträgt, was am besten der Formel  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  entspricht.

E. Claassen<sup>1)</sup> hat beim Zusammenschmelzen eines vanadin- und manganhaltigen Eisenerzes mit dem sechsfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefel und Kaliumcarbonat eine viel Manganat enthaltende Schmelze erhalten, und schließt daraus auf die Löslichkeit des *Schwefelmangans* in schmelzendem Kaliumsulfid.

O. T. Christensen<sup>2)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Versuche über die *Chemie des Mangans* nachgewiesen, daß die von Nicklés<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd entstehende grüne Verbindung in Uebereinstimmung mit Versuchen von Pickering<sup>5)</sup> nicht Mangan-tetrachlorid,  $\text{MnCl}_4$ , wie Nicklés<sup>4)</sup> annahm, sondern *Manganesquichlorid*,  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$ , ist. Auch durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Manganhyperoxyd bildet sich nicht Mangan-tetrafluorid, sondern auch nur *Manganesquifluorid*, und das von Nicklés<sup>6)</sup> dargestellte *Doppelsalz* mit *Fluorkalium* ist nicht nach  $2\text{KF} \cdot \text{MnF}_4$ , sondern nach  $4\text{KF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt und entspricht demnach einer ganzen Reihe von Doppelsalzen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle, das Mangan durch Eisen, Chrom, Aluminium oder durch Platinmetalle ersetzt ist. Die unrichtige Formel von Nicklés erklärt sich daraus, daß Dieser nicht das wirksame Fluor jodometrisch bestimmt hat, und daß in der procentischen Berechnung die beiden Formeln nur wenig von einander abweichen. Das Uebersehen des Krystallwassers hat seinen Grund darin, daß das Doppelsalz bei  $100^\circ$  noch kein Wasser abgibt. Er hat das Doppelsalz nach verschiedenen Methoden, sowohl durch Auflösen

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 436. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 41. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 365 u. ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1865, 225; f. 1866, 263. — <sup>5)</sup> JB. f. 1879, 265. — <sup>6)</sup> JB. f. 1867, 251; f. 1868, 229.

von Manganhyperoxyd in Flusssäure und Fällen mit Fluorkalium, als auch durch Schmelzen von Mangandioxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen der Schmelze dargestellt. Analog hat Er auch die *Doppelfluoride*,  $4 \text{NaF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6$  und  $4 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6$ , welche beide wasserfrei sind, dargestellt. Alle drei Salze sind roth und werden durch Wasser vollständig zersetzt. Im Vergleich damit hat Er auch noch andere Salze dargestellt, welche zum Theil schon früher untersucht waren: *Eisenfluorid-Fluorkalium*,  $4 \text{KF} \cdot \text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Schmelzen von Eisenoxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen mit flusssäurehaltigem Wasser; *Chromidfluorkalium*,  $6 \text{KF} \cdot \text{Cr}_2\text{F}_6$ , auf analoge Weise; ein anderes Salz,  $4 \text{KF} \cdot \text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , durch Fällen von Chromidfluorid in flusssaurer Lösung mit Fluorkalium. Ferner hat Er *Manganidfluorsilber*,  $2 \text{AgF} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ , und *Doppelsalze des Manganidfluorids mit Zink-, Kobalt- und Nickelfluorid* dargestellt, welche der Formel  $2 \text{RF}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen und sehr gut krystallisiren. Die erwähnten Doppelsalze sind den schon früher bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom analog, und damit ist auch die Analogie des Manganoxyds mit den erwähnten Sesquioxyden bestätigt. Er hat ferner, da das Atomgewicht des Mangans sehr genau bekannt ist, die leicht sehr rein darzustellende Verbindung  $4 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6$  benutzt, um das *Atomgewicht des Fluors* zu bestimmen. Als Mittel von vier Versuchen wurde gefunden für Wasserstoff = 1, F = 18,94, für O = 16, F = 19,00. Schliesslich hat Er noch das Verhalten der *Manganiddoppelfluoride* gegenüber dem elektrischen Strom untersucht. Bei der *Elektrolyse* der Lösung von  $\text{Mn}_2\text{F}_6$  in Flusssäure bildet sich, wenn der positive Pol eine grosse Fläche bietet, stets eine reichliche Menge Uebermangansäure. Diese Reaction ist so scharf, dass selbst minimale Mengen eines Mangansalzes, in Flusssäure gelöst und dem Strom ausgesetzt, fast augenblicklich die rothviolette Farbe der Uebermangansäure erkennen lassen. Beim Erhitzen der höheren Mangandoppelfluoride, besonders des Natriumdoppelsalzes im Platinrohr in reinem Sauerstoff oder Stickstoff, wird ein wenig einer Luftart (vielleicht *Fluor*) entwickelt, welche aus Jod- oder Bromkalium die Halogene frei

macht. Später wird das Platinrohr porös, die Verbrennungsproducte dringen ein und es tritt dann Fluorwasserstoff auf. Im wasserfreien Zustande werden die genannten Doppelfluoride nur wenig durch die Hitze angegriffen.

J. Beckenkamp<sup>1)</sup> hat die Elasticitätscoefficienten des *Chrom- und Eisenalauns* bestimmt.

	$E_{\perp} : \infty 0 \infty$	$E_{\parallel} : \infty 0$	$\frac{E_{\infty 0 \infty}}{E_{\infty 0}}$
Chromalaun . . . . .	1608	1771	0,90
Eisenalaun . . . . .	—	1862	—

Martinon<sup>2)</sup> hat die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds* auf die *Oxyde des Chroms* näher untersucht. Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die *Chromsäure* hat bekanntlich die Bildung einer blauen Verbindung zur Folge, welche nach einiger Zeit, wenn eine Mineralsäure zugegen ist, sich in ein Chromoxydsalz verwandelt, indem sich gleichzeitig Sauerstoff entwickelt. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung  $2\text{CrO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Es läßt sich ferner constatiren, daß das Maximum der Blaufärbung eintritt, wenn 1 Mol. Chromsäure mit 2 Mol. Wasserstoffhyperoxyd gemengt wird. Die *Ueberchromsäure* wäre danach ein Additionsproduct  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>3)</sup>. Dasselbe ist blau in saurer, schmutzig roth in neutraler Lösung. Digerirt man daher die blaue ätherische Lösung mit schwach alkalisch gemachtem Wasser, oder mit solchem, das Calciumcarbonat suspendirt enthält, so entfärbt sich der Aether und das Wasser nimmt eine röthliche Färbung an, die bald verschwindet. Fügt man zu reiner Chromsäure- oder Kaliumdichromatlösung Wasserstoffhyperoxyd, so tritt diese Rothfärbung augenblicklich ein, dieselbe verschwindet jedoch rasch, es entwickelt sich Sauerstoff und es wird Chromsäure regenerirt. In saurer Lösung zersetzt sich das Additionsproduct langsam in Chromoxydsalz und Sauerstoff, in neutraler und besonders alkalischer Lösung rasch in Chromsäure oder Chromat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 419. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 862. — <sup>3)</sup> Im Original steht irrthümlich  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_4$ .

Wirkt Wasserstoffhyperoxyd auf *Chromdioxyd*,  $\text{CrO}_2$ , ein, so bildet sich in alkalischer Lösung ein Chromat ohne Entwicklung von Sauerstoff, in saurer Lösung entsteht ein Chromoxydsalz und Sauerstoff, indem zuerst das blaue Additionsproduct auftritt. Das Chromdioxyd verhält sich somit genau wie eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd. Auf *Chromoxyd* wirkt in saurer Lösung das Wasserstoffhyperoxyd nicht ein; in alkalischer bildet sich sofort ein Chromat.

A. Stanley <sup>1)</sup> machte einige Angaben über die Eigenschaften des *Natriumdichromats*,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe krystallisirt in tiefrothen Prismen oder Tafeln des triklinen Systems vom spec. Gew. 2,5206 bei  $13^\circ$ , ist zerfließlich und löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung; das wasserfreie Dichromat dagegen unter Wärmeentwicklung. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst ungefähr das gleiche Gewicht Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  107,2, bei  $15^\circ$  109,2, bei  $30^\circ$  116,6, bei  $80^\circ$  142,8, bei  $100^\circ$  162,8, bei  $139^\circ$  209,7 Thle. Salz. Die concentrirte Lösung siedet bei  $139^\circ$ . Das Chromat ist nicht in Aether, etwas löslich in Alkohol. Das specifische Gewicht der Lösung ergibt sich aus folgender Tabelle:

1 Proc.	1,007	20 Proc.	1,141	40 Proc.	1,280
5 "	1,035	25 "	1,171	45 "	1,313
10 "	1,071	30 "	1,208	50 "	1,343
15 "	1,105	35 "	1,245		

Das Salz ist sehr hygroskopisch; seine wasseranziehende Kraft beträgt ungefähr  $\frac{1}{3}$  von der des Chlorcalciums. Das wasserfreie Dichromat schmilzt bei  $320^\circ$  zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in denselben Formen erstarrt, wie das aus wässriger Lösung abgeschiedene wasserhaltige Salz. Bei wenig höherer Temperatur zersetzt es sich in neutrales Salz und Chromoxyd; bei  $400^\circ$  beginnt die Entwicklung von Sauerstoff, welche bei Dunkelrothgluth heftig wird. Beim Krystallisiren aus einer wässrigen Chromsäurelösung scheiden sich dunkel-

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 194.



rothe Krystalle von *Natriumtrichromat*,  $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , ab. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Versetzt man die Dichromatlösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, so erhält man ein braunes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver einer Verbindung von *Natriumchromat* mit einem basischen *Kupferchromat*. Beim Sättigen mit Magnesia erhält man das *Natrium-Magnesiumchromat* in gelben vierseitigen Prismen.

A. Recoura<sup>1)</sup> hat die isomeren Zustände des *Chromsesquichlorids* auf *thermochemischem* Wege festzustellen versucht. Das *grüne Chromchlorid* erhält man leicht im krystallisirten Zustande, wenn man seine gesättigte wässerige Lösung mit Salzsäuregas sättigt. Es scheiden sich smaragdgrüne Krystalle aus, die man auf einer porösen Unterlage über Schwefelsäure trocknet und die dann noch 13 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; 100 Thle. desselben lösen ungefähr 130 Thle. bei 15°. Die *Lösungswärme* ist so unbedeutend (0,04 cal.), daß sie vernachlässigt werden kann. Die Lösungen geben ein *Absorptions-spectrum*, das in einem einzigen grünen Streifen besteht. Die Flamme einer Kerze, durch diese Lösung betrachtet, erscheint vollkommen grün. Es ist dies ein wichtiges Characteristicum, welches die Aenderung der Lösungen zu beurtheilen gestattet. Ueberläßt man eine solche Lösung sich selbst, so ändert sich allmählich ihre Farbe, das Grün wird dunkler und nach etwa 12 Tagen ist die Lösung blauviolett geworden. Eine Kerzenflamme erscheint jetzt rothviolett, der grüne Streifen des Absorptionsspectrums ist von einem mehr oder weniger intensiven rothen Streifen begleitet. Die Umwandlung der grünen in violette Lösungen kann sofort und vollständig bewirkt werden, wenn man die grüne Lösung mit einer äquivalenten Menge Natron fällt und dann sofort mit einer äquivalenten Menge Salzsäure wieder löst. Die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich auf calorimetrischem Wege feststellen. Man löst das krystallisirte Chlorid in Wasser, fällt unmittelbar mit 3 Aeq. Natronhydrat und löst wieder das gefällte Chromhydroxyd mit 3 Aeq. Salzsäure. Man

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 515.



erhält auf diese Weise eine violette Lösung, mit welcher man die beiden vorhergehenden Operationen wiederholt. Folgendes waren die Resultate:

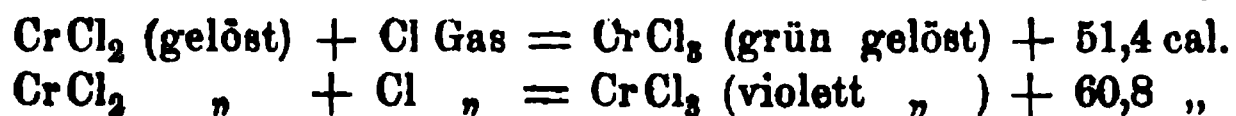
1.  $\text{CrCl}_3$  grün gelöst + 3 NaOH gelöst  
 $= 3 \text{ NaCl}$  gelöst +  $\text{Cr(OH)}_3$  gefällt 31,5 cal
2.  $\text{Cr(OH)}_3$  gefällt + 3 HCl gelöst  
 $= \text{CrCl}_3$  blau gelöst . . . . . 20,7 „
3.  $\text{CrCl}_3$  blau gelöst + 3 NaOH gelöst  
 $= 3 \text{ NaCl}$  gelöst +  $\text{Cr(OH)}_3$  gefällt 22,2 „
4.  $\text{Cr(OH)}_3$  gefällt + 3 HCl gelöst  
 $= \text{CrCl}_3$  blau gelöst . . . . . 20,4 „

Die Summe der bei den beiden ersten Reactionen frei werdenden Wärme, abzüglich des Dreifachen der Lösungswärme des NaOH in HCl ( $3 \times 14,25 = 42,75$ ) giebt die Wärmemenge, die bei der Umwandlung der grünen Lösung in die blaue entwickelt worden ist, somit 9,4 cal. Die weiteren Versuche 2, 3 und 4 zeigen, daß die violette Lösung ein definitiver Zustand ist, und daß die *Neutralisationswärme* des *Chromhydroxyds* sowie der Salzsäure  $20,7 = 3 \times 6,9$  beträgt, welche auch schon nach anderen Methoden festgestellt worden ist. Sättigt man eine ältere Lösung des *Chromchlorids* mit Natronhydrat, so erhält man nur eine Wärmeentbindung von + 22,0 cal., ein Beweis, daß hier der Uebergang in die blaue Lösung schon größtentheils stattgefunden hat. — Derselbe<sup>1)</sup> hat auch das der violetten Lösung zu Grunde liegende *Chromchlorid* im festen Zustande dargestellt. Wenn man eine passend verdünnte (gleiches Gewicht grünes Chlorid und Wasser) Chromchloridlösung einige Minuten auf 80° erwärmt und hierauf bei 100° mit Salzsäuregas behandelt, so erhält man einen grauen, pulverigen Niederschlag, welchen man sofort von der Lösung trennt und auf einer porösen Platte trocknet. Die Zusammensetzung dieses grauen Chromchlorids ist dieselbe, wie die des grünen; es enthält auch 13 Aeq. Krystallwasser. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und giebt sofort eine blauviolette Lösung, welche mit der aus der grünen Lösung er-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 548.

haltenen identisch ist. Der blauviolette Zustand entspricht daher einer besonderen *isomeren Modification* des Chromchlorids. Während das grüne Chlorid sich mit kaum merkbarer Wärmeentwicklung in Wasser löst, ist die *Wärmemenge* bei dem grauen Hydrat sehr beträchtlich,  $+ 12,02$  cal. Der Uebergang der grünen Lösung in die blaue vollzieht sich unter einer Wärmeentbindung von  $+ 9,4$  cal., der Uebergang des festen grünen Chlorids in das feste graue würde im Gegentheil eine Wärmeabsorption von  $- 2,66$  cal. beanspruchen. Die Reaction ist daher eine umkehrbare. Während die blaue Lösung der stabile Zustand einer verdünnten Lösung des Chromchlorids ist, ist das grüne Chlorid der stabile Zustand der festen oder einer sehr concentrirten Lösung desselben. Löst man das wasserfreie Chromchlorid unter Zusatz von etwas Chromchlorür, so erhält man eine grüne Lösung, aus welcher sich das feste grüne Chlorid abscheiden läßt. Die beim Neutralisiren einer solchen Lösung mit Natronhydrat erhaltene Wärmemenge ist  $26,2$  cal., sie ist daher etwas niedriger als die des krystallisirten grünen Chlorids, und es ist dieser Unterschied ohne Zweifel auf den eigenthümlichen Vorgang der Lösung des wasserfreien Chlorids mit Hülfe des Chromchlorürs zurückzuführen.

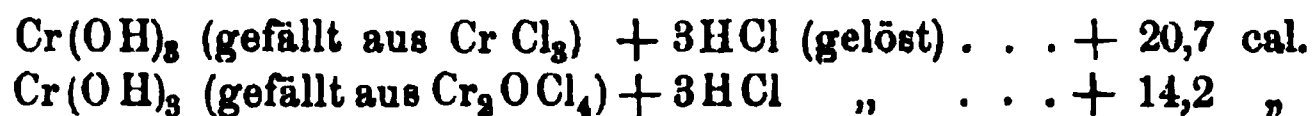
Derselbe<sup>1)</sup> hat die Umwandlung des *Chromchlorürs* in *Chromchlorid*, sowie die verschiedenen Molekularzustände des *Chromoxyds* noch näher untersucht. Die auf indirectem Wege ermittelte *Verbindungswärme* von 1 Atom Cl mit Chromchlorür,  $\text{CrCl}_2$ , beide im festen Zustande, beträgt  $+ 39,4$  cal. Im gelösten Zustande findet eine noch beträchtlichere Wärmeentwicklung statt:



Seine Versuche ergaben ferner, daß das aus Chromsesquichlorid durch Natronhydrat gefällte *Chromhydroxyd* verschieden ist von dem, welches sich aus dem bei der Oxydation des Chromchlorürs entstehenden Oxychlorid  $\text{Cr}_2\text{OCl}_4$  erhalten läßt. Dieser

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 865.

Unterschied ergibt sich aus der unmittelbar nach der Fällung ermittelten verschiedenen *Lösungswärme* in Salzsäure. Dieselbe beträgt für



Dieser Unterschied besteht ferner in der eigenthümlichen Thatsache, daß sich das erstere mit 3 HCl, das letztere nur mit 2 HCl verbindet, denn beim Lösen des letzteren Oxyds in nur 2 HCl wird fast dieselbe Wärme (+ 14,1 cal.) entwickelt, wie mit 3 HCl. Um diese Hydroxyde des Chroms in einen identischen Zustand überzuführen, ließ Er überschüssiges Natron darauf einwirken. 9 Mol. NaOH genügen, um das aus dem Sesquichlorid erhaltene Hydroxyd wieder zu lösen. Neutralisirt man nun das Natron durch Salzsäure, so wird Chromhydroxyd wieder gefällt, aber in einer neuen Modification, die beim Lösen in Salzsäure noch weniger Wärme entwickelt:  $\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{HCl}$  gelöst . . . 9,9 cal. Das aus dem Oxychlorid abgeschiedene Hydroxyd bedarf nur 3 Mol. Natronhydrat, um es zu lösen und in denselben Endzustand wie das vorhergehende überzuführen. Dieses so modificirte Chromhydroxyd verbindet sich von nun an nur noch mit 2 Mol. Salzsäure. Nach diesen Beobachtungen giebt es drei verschiedene Modificationen des *Chromhydroxyds*. Die eine erhält man aus einem der beiden isomeren Chromchloride durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natronhydrat. Sie ist dadurch charakterisirt, daß sie sich mit 3 Mol. HCl verbindet. Behandelt man sie unmittelbar nach der Fällung mit nur 2 Mol. HCl, so wird nur eine Wärme von + 12,5 cal. entwickelt; setzt man noch ein drittes Molekül hinzu, so findet eine weitere Wärmeentwicklung von + 8,2 cal. statt, und man erhält eine Lösung des blauvioletten Chlorids. Es scheint danach, als ob den beiden isomeren Zuständen des Chromchlorids nur ein einziges Oxyd entspräche. Ein anderes Hydroxyd wird auf die gleiche Weise aus dem durch Oxydation des Chromchlorürs gebildeten Chromoxychlorid gefällt. Dasselbe verbindet sich nur mit 2 Mol. HCl unter Entwicklung von + 14,1 cal. Ein drittes Molekül verursacht keine bemerkbare

Wärmeentwicklung mehr. Man erhält eine grüne Lösung. Eine dritte, die stabilste Modification des Hydroxyds, wird aus der alkalischen Lösung des Chromoxyds durch Säure gefällt, verbindet sich auch nur mit 2 Mol. Salzsäure unter Entbindung von  $+ 10$  cal. und entwickelt mit einem dritten Molekül keine weitere Wärme mehr. Die beiden ersten Modificationen sind unbeständig und scheinen sich beim Stehen allmählich in die letztere umzuwandeln.

In einer späteren Mittheilung theilte Er<sup>1)</sup> noch Versuche mit, welche die directere *Umwandlung des Chromchlorürs in das Chlorid* bezweckten, um zu erfahren, welches Chlorid hierbei erhalten wird. Bei dem einen Verfahren bestand die Reaction darin, daß Er das Chromchlorür oxydirte und das erhaltene Oxychlorid mit Salzsäure in das Sesquichlorid verwandelte. In den verdünnten Lösungen, wie sie zu Wärmemessungen dienen, bildet sich kein Sesquichlorid; das Oxychlorid und die Säure wirken nicht merkbar auf einander. In concentrirten oder sehr salzsäurereichen Lösungen findet dagegen die Umwandlung leicht statt. Oxydirt man daher eine mit Chromchlorür gesättigte Lösung mit Luft und leitet einen Strom von Chlorwasserstoff hindurch, so fällt ein grau-blaues Pulver des schon beschriebenen Chlorids,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , heraus. Nimmt man dagegen eine schon vorher mit rauchender Salzsäure vermischte Lösung des Chlorürs und oxydirt dann, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, und beim Einleiten von Salzsäuregas wird die grüne Modification des Chromchlorids,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , abgeschieden. Leitet man in die wässrige Lösung des krystallisirten Chromchlorids einen Strom Salzsäuregas, so fällt zuerst ein Theil des gelösten Chlorids heraus, bei längerem Einleiten wird die Lösung braun und zuletzt braunroth. Die nach den beiden vorhergehenden Reactionen gebildeten Sesquichloride zeigen in Lösung die Eigenthümlichkeit, daß sie sich durch Salzsäure fast augenblicklich in eine braune Flüssigkeit umwandeln lassen. Diese braune Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, wird sofort grün. Sie enthält ein *Chorhydrat des Chromsesqui-*

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 921.

*chlorids*, das noch nicht isolirt werden konnte. Behandelt man die braune Lösung mit Aether, so entsteht ein grüner Niederschlag, der auf  $1\text{CrCl}_3$  mehr als  $2\text{HCl}$  enthält. Ein drittes Verfahren zur Ueberführung des Chromchlorürs in Chlorid, das Er untersuchte, bestand in der Einwirkung des Chlors auf das Chlorür. Er erhielt dabei eine grüne Lösung, welche durch ihren schwachen Dichroismus, sowie durch die beim Neutralisiren auftretende Wärmemenge erkennen läßt, daß sie sich auf dem Wege der Umwandlung befindet. Operirt man mit einer concentrirten Lösung derart, daß man auf festes Chromchlorür, das mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge versetzt ist, Chlorgas einwirken läßt, so erhält man eine grüne Flüssigkeit mit schwachem Dichroismus, aus welcher sich beim Einleiten von Salzsäure das grüne Chlorid,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , fällen läßt. Alle diese Erscheinungen sind aber genau dieselben, wie Er sie beim Lösen des wasserfreien Chromchlorids unter Mitwirkung von etwas Chromchlorür beobachtet hat, und Er schließt daraus, daß die Hypothese von Löwel über die Wirkung des Chromchlorürs oder eines anderen Chromosalzes oder sonst kräftigen Reductionsmittels die richtige sei. Diese Wirkung besteht darin, daß dem Chromchlorid ein Theil seines Chlors entzogen wird, das sich mit dem Chromchlorür zu gelöstem Chromchlorid verbindet, während gleichzeitig wieder genau dieselbe Menge Chromchlorür erzeugt wird, welche zum Lösen einer weiteren Menge von Chromchlorid erforderlich ist.

A. C. Oudemans<sup>1)</sup> hat die Zersetzung des *chlorchromsauren und fluorchromsauren Kaliums* durch die Hitze untersucht und nachgewiesen, daß das Kaliumchlorochromat in geschlossenen Gefäßen sich entsprechend der Gleichung  $4\text{CrO}_3\text{ClK} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$  zersetzt, und nicht, wie Streng<sup>2)</sup> und Gentile<sup>3)</sup> annehmen, alles Chlor verliert. Erhitzt man das Chlorochromat im offenen Porcellantiegel, so treten je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene secundäre Erscheinungen hinzu, welche

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 111. — <sup>2)</sup> JB. f. 1864, 233. — <sup>3)</sup> Wagner's JB. f. 1861, 177.

das Endresultat verändern. Solche sind: die Verflüchtigung des Chlorkaliums; die Zersetzung des Dichromats in neutrales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff; die Bildung von neutralem Chromat durch die gegenseitige Einwirkung des Chlorkaliums, des Chromoxyds, des Luftsauerstoffs und des bei der Verbrennung des Heizgases entstehenden Wasserdampfes. Die Zersetzung des Kaliumfluorchromats,  $\text{CrO}_3\text{FK}$ , erfolgt in ganz analoger Weise, wie es schon Streng angegeben, und man hat wahrscheinlich dadurch ein Mittel, um sich freies *Fluor* zu verschaffen.

V. Oliveri<sup>1)</sup> hat durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 60 g Kaliumdichromat und 30 g Flussspath mit 100 g rauchender Schwefelsäure in einer Platinretorte, sowie Hindurchleiten der rothen Dämpfe durch eine mittelst Kältemischung abgekühlte Platinröhre eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die aus *Chromoxyfluorid* (Fluorchromsäure),  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , bestand, welches die analoge Zusammensetzung mit dem auf ähnliche Weise erhaltenen Chromoxychlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , besitzt. Leitet man die Dämpfe der *Fluorchromsäure* über *Toluol*, so erhält man eine braunschwarze Masse, welche nach der von Etard<sup>2)</sup> für das Einwirkungsproduct der Chlorchromsäure auf *Toluol* ausgesprochenen Ansicht die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCrF}_2\text{OH})_2$  besitzen und beim Behandeln mit Wasser in Fluorwasserstoff, Chromdioxid und Benzaldehyd zerfallen wird. Thatsächlich läßt sich auch beim Behandeln des schwarzen Products mit Wasser das Auftreten eines Bittermandelgeruchs nachweisen, und durch die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali die Gegenwart des Benzaldehyds feststellen.

S. Rideal<sup>3)</sup> hat die Einwirkung des *Ammoniaks* auf *Chromoxychlorid* näher untersucht und gefunden, daß das erhaltene Product keinen Stickstoff enthält, und daher wesentlich abweicht von dem aus Chromchlorid und Ammoniak erhaltenen, welches nach Schrötter<sup>4)</sup> aus einem *Chromnitrid*,  $\text{Cr}_3\text{N}_4$ , besteht. Die Reaction zwischen dem Ammoniak und Chromoxychlorid findet

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 218. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 319; f. 1881, 234. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 49, 367. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 37, 148.

dem Basenverhältniß 1 : 2 würden für die Formel  $3R_2O \cdot 7WO_3$ , diejenigen mit dem Verhältniß 1 : 4 und 2 : 3 für die Formel  $5R_2O \cdot 12WO_3$  sprechen. Vielleicht existiren in der That zwei Modificationen der *Parawolframate*, welchen die beiden obigen Formeln zukommen.

E. Corleis<sup>1)</sup> hat die *Schwefelverbindungen des Wolframs* genauer untersucht, und eine vollständige Analogie mit dem Molybdän<sup>2)</sup> constatirt. *Kaliummonosulfowolframat*,  $WO_3SK_2 \cdot H_2O$ , bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr concentrirte Lösung von normalem Kaliumwolframat, wenn man nach Eintreten der gelben Trübung die Lösung im Vacuum einengt, oder besser, dieselbe mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol vermischt. In der Ruhe bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten und aus der unteren scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallbüschel ab, welche mit der Saugpumpe trocken gesogen werden. Farblose Krystalle, welche an feuchter Luft sofort zerfließen. Die farblose, wässrige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure citronengelb gefärbt und nach einiger Zeit bläulichweiß gefällt. Zinksulfatlösung fällt einen weißen Niederschlag, welcher zum Unterschied von dem reinen Zinkwolframat in Salzsäure löslich ist. — *Ammoniumdisulfowolframat*,  $WO_3S_2(NH_4)_2$ , scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumwolframat in citronengelben prismatischen Krystallen aus. Nach Kalkovsky sind die Krystalle asymmetrisch;  $a:b:c$  (approximativ)  $0,7603:1:0,3392$ ;  $\gamma = 87^\circ 50'$ . Beobachtete Formen  $\infty P'$ ,  $\infty' P$ ,  $2'\bar{P}_2$ . Gleich gut und ziemlich vollkommen nach  $\bar{P}' \infty$  und nach  $2'\bar{P} \infty$  spaltbar. *Kaliumtrisulfowolframat*,  $WOS_3K_2 \cdot H_2O$ , bildet sich beim längeren Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine weniger concentrirte Lösung von Kaliumwolframat und scheidet sich beim Einengen oder Vermischen mit Alkohol in citronengelben, quadratischen Tafeln ab. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, zerfließen an feuchter und verwittern an trockener Luft. Zinksulfatlösung giebt damit einen citronengelben Niederschlag. Es ist wahrschein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 244 bis 270. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 414.



lich identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Doppelsalz von Kaliumsulfowolframat mit Kaliumwolframat. *Normales Ammoniumsulfowolframat*,  $WS_4NH_4$ , entsteht, wenn man eine noch verdünntere Lösung von Ammoniumwolframat (10 g  $WO_4H_2$  und 100 ccm Ammoniak von 0,94 spec. Gew.) mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die Flüssigkeit in einem ganz gefüllten und geschlossenen Gefäß der Krystallisation überläßt. Es sind orangegelbe, nach Vater<sup>1)</sup> rhombische Krystalle;  $a:b:c=0,7783:1:0,5675$ . Formen  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty \check{P}\infty$ ,  $P$ ,  $\check{P}\infty$  sehr selten und untergeordnet  $\infty P$  und  $\infty \check{P}2$ , isomorph mit Ammoniumsulfomolybdat. Es ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, zersetzt sich dagegen leicht an feuchter Luft und ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Ammoniak. Im Kohlensäurestrom geglüht, entsteht *Wolframdisulfid*,  $WS_2$ , das beim starken Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Ueberschichtet man die Lösung des Ammoniumsulfowolframats mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und versetzt hierauf mit Salzsäure, so wird kein Wolframtrisulfid gefällt, sondern die ätherische Lösung färbt sich tief braunroth, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint. Die ätherische Lösung hinterläßt jedoch beim Verdunsten in einer Kohlensäureatmosphäre keine Verbindung von constanter Zusammensetzung. Reines *Wolframtrisulfid*,  $WS_3$ , erhält man, wenn man die Lösung des Sulfowolframats mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt und den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. Das Wolframtrisulfid ist ein chokoladebraunes Pulver und eine ziemlich starke Sulfosäure, welche sich in Alkalicarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure löst. *Neutrales Kaliumsulfowolframat*,  $WS_4K_2$ , erhält man am leichtesten durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Kaliumsulfhydrat, indem man die beiden Lösungen einige Zeit erwärmt. Kocht man so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so scheidet sich parawolframsaures Kalium aus. Es krystallisirt nach Kalnoky rhombisch, isomorph mit dem Ammoniumsalz ( $a:b:c=0,7495:1:0,5665$ ) sowie prismatisch nadel-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 275.



förmig. Vorherrschende Formen  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \check{P} \infty$ ,  $\check{P} \infty$ , vereinzelt  $P$ ,  $\infty P$  und  $\infty \check{P} 2$ . — *Normales Natriumsulfowolframat*,  $WS_4Na_2$ . Durch Einengen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Natriumwolframat läßt es sich nicht erhalten. Dagegen bilden sich durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Natriumsulfhydrat an der Luft zerfließliche Krystalle, welche jedoch immer mehr oder weniger Ammoniumsulfowolframat in isomorpher Mischung enthalten. Die Formen des Natriumsalzes sind ähnlich, wie die der beiden anderen Salze, konnten jedoch wegen der Zerfließlichkeit der Krystalle nicht gemessen werden. Zur Unterscheidung der *Sulfowolframate* von den *Oxysulfowolframaten* dienen folgende Reactionen. Ueberschichtet man eine Lösung eines Sulfowolframats mit Aether-Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, so wird die ätherische Lösung dunkelbraun gefärbt, während die wässrige Schicht klar und farblos erscheint. Oxysulfowolframate geben bei ähnlicher Behandlung auch eine mehr oder weniger intensiv gefärbte, ätherische Lösung, während in der wässrigen Schicht eine Trübung eintritt. Zur Unterscheidung der verschiedenen *Sulfowolframate* dient eine Zinksulfatlösung. Durch diese werden die normalen Sulfowolframate nicht getrübt; in der Lösung des Trisulfowolframats tritt bald eine citrongelbe Trübung und nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag ein, welcher sich zuerst mit rothbrauner Farbe in Salzsäure löst, bald jedoch eine dunkelgraublaue Fällung erzeugt. Die Lösung des Disulfowolframats wird sofort hellgelb gefällt. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit vorübergehend klar, doch scheidet sich bald ein schmutzigblauer Niederschlag ab. Monosulfowolframate geben sofort einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. In der salzsauren Lösung entsteht jedoch bald eine weisse, einen Stich ins Bläuliche erhaltende Fällung.

G. Linck<sup>1)</sup> hat das *borwolframsaure Cadmium*<sup>2)</sup> krystallographisch untersucht. Aus der concentrirten Lösung des Salzes krystallisiren nach einander zwei Salze, zuerst hellgelblich gefärbte tafelförmige, später braungelbe, mehr prismatische Kry-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 442. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 289.

stalle. Beide haben annähernd dieselbe Zusammensetzung:  $9\text{W}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; die heller gefärbten Krystalle sind monosymmetrisch:  $a:b:c = 1,3321:1:1,1383$ ;  $\beta = 57^\circ 47'$ ; beobachtete Formen  $0P$ ,  $\infty P \infty$ ,  $\infty R \infty$ ,  $P \infty$ ,  $R \infty$ ,  $6P \infty$ . Die dunkler gefärbten Krystalle sind asymmetrisch  $a:b:c = 0,6261:1:0,4398$ ;  $\alpha = 114^\circ 56'$ ,  $\beta = 92^\circ 42'$ ,  $\gamma = 94^\circ 57'$ ; beobachtete Flächen  $0P$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \check{P} \infty$ ,  $\infty 'P^{\frac{1}{4}}$ ,  $\infty P'$ ,  $P$ ,  $^{19/20}P$ . Das letztere Salz verwittert sehr leicht.

G. Krüss und H. Solereder<sup>1)</sup> haben die Reducirbarkeit *anorganischer Sulfosalze* durch Wasserstoff näher untersucht, worüber bis jetzt noch verhältnißmäßig wenige Versuche vorliegen. Reduction des *normalen Kaliumsulfomolybdats*,  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ . Die abgewogene Substanz wurde im Porcellanschiffchen und einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre in einem langsamen Strom von reinem und trockenem Wasserstoff 75 Stunden erhitzt. Der Verlauf der Reduction war ein continuirlicher. Es ergab sich, daß weder ein *Sulfomolybdat* noch eine Verbindung  $\text{K}_2\text{MoS}_2$  entsteht, sondern daß die Reduction continuirlich weiter geht, und daß es nur eine Frage der Zeit ist, bis die Reduction zu Molybdän und Schwefelkalium eine vollständige ist. Die Reduction des *Ammoniumdisulfomolybdats*,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ , zu dessen Darstellung man am besten 10 g käufliches Ammoniummolybdat in 30 ccm Wasser und 40 ccm Ammoniak von 0,97 specifischem Gewicht löst, und in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet (worauf nach 20 Minuten das Sulfosalz in schönen gelben Nadeln ohne Beimengung des normalen Sulfomolybdats ausfällt), lieferte nicht, wie man etwa hätte erwarten können, *Molybdänoxysulfide*, sondern es entwickelte sich Ammoniak und Wasser, und dann ging die Reduction selbst bei starker Glühhitze langsam von statten. Der Umstand, daß sich bei der Reduction zuerst Ammoniak und Wasser und nicht Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entwickelt, deutet darauf hin, daß die Constitution des Disulfomolybdats durch die Formel  $\text{S}_2\text{Mo}(\text{ONH}_4)_2$  ausgedrückt werden muß. Die Reduction des

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2729.

*Schwefelkalium-Schwefelthalliums*,  $K_2Tl_2S_4$ , bei welcher Schneider<sup>1)</sup> ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür erhalten hatte, ergab, daß hierbei wesentlich ein Gemenge von Schwefelkalium mit metallischem Thallium gebildet werde. Das Verhalten der genannten Molybdän- und Thalliumsulfosalze beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ist mithin analog dem Verhalten ihrer Sulfosäuren bei derselben Behandlung. Die entgegengesetzten Beobachtungen von Schneider erklären sich dadurch, daß Derselbe die Reduction nicht immer bis zur Gewichtsconstanz der Rückstände fortsetzte.

Cl. Zimmermann<sup>2)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Untersuchungen über das *Uran* die noch mangelhafte Kenntniss<sup>4)</sup> der intermediären *Uranoxyde*,  $U_3O_8$  und  $U_2O_5$ , zu vervollständigen gesucht. Als Resultate Seiner Beobachtungen sind folgende zu nennen. Das *Uranoxyduloxyd*,  $U_3O_8$ , ist nur in dem Fall absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben auch erkaltete. Wird  $U_3O_8$  an der Luft geglüht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine wechselnde Menge Sauerstoff, welche sehr zunimmt, wenn das Erkalten in einem indifferenten Gase geschieht. In einem indifferenten Gase, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd, geglüht, wird  $U_3O_8$  unter allmählicher Zersetzung vollständig in *Urandioxyd* übergeführt. Das schwarze Oxyd von Peligot ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus dem Oxyd  $U_3O_8$  mit mehr oder weniger Urandioxyd,  $UO_2$ , besteht und dem eine bestimmte Zusammensetzung wie  $U_2O_5$  nicht zukommt. Die Farbe des Präparats ist für die Reinheit nicht entscheidend, indem selbst das reinste Oxyd oft ein ganz schwarzes Aussehen besitzt. Dagegen ist der Strich desselben ( $U_3O_8$ ) auf einer unglasirten Porcellanplatte stets grün. Derselbe beschreibt dann

---

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [1] 2, 168. — <sup>2)</sup> Aus dem Nachlaß von Cl. Zimmermann mitgeth. v. G. Alibegoff und G. Krüss; Ann. Chem. 232, 273 bis 324. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 327. — <sup>4)</sup> Vergl. Peligot, Ann. chim. phys. [3] 5, 39; Ann. Chem. 43, 255; J. pr. Chem. [1] 41, 400; Wertheim, J. pr. Chem. [1] 29, 211; Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] 5, 191; Ann. Chem. 43, 295; Rammelsberg, Ann. Phys. [1] 59, 1; J. pr. Chem. [1] 29, 234; Dronckmann, Zeitschr. d. gesamt. Naturw. 17, 113; Remelé, JB. f. 1865, 221; Smithells, JB. f. 1883, 385.

ferner noch ausführlich die von Ihm behufs der Darstellung von reinen Uranverbindungen befolgten Methoden, wobei Er auf einen *Thallium*gehalt in dem käuflichen *Uranylhydroxyd* aufmerksam macht. Die *Bestimmung des Atomgewichtes des Urans* wurde durch Ueberführung von Urandioxyd (nach vier verschiedenen Methoden aus Urantetroxyd, Uranyloxalat, Uranylnitrat und aus mit Quecksilber gefälltem  $U_3O_8$  erhalten) in  $U_3O_8$  ermittelt, und übereinstimmend  $U = 239$  gefunden. Fast genau derselbe,  $U = 238,9$ , Werth wurde auch durch Ueberführung des Natriumuranylacetats,  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot NaC_2H_3O_2$ , in Natriumuranat gefunden. Er hat ferner auch Versuche über die Beständigkeit der *Ueberuransäure* von Fairley<sup>1)</sup> und ihre Verwendbarkeit zu Atomgewichtsbestimmungen angestellt. Setzt man zu einer Lösung von Uranylnitrat Wasserstoffhyperoxyd, so scheidet sich die Ueberuransäure,  $UO_4 \cdot 2H_2O$ , in so feiner Form ab, daß sie milchig durchs Filter geht. Durch Anwendung verdünnterer Uranylnitratlösungen und schwach saurem Wasserstoffhyperoxyd lassen sich Producte von dichter Form erhalten. Dieselben werden durch häufiges Decantiren gewaschen und schliesslich in einer Platinschale getrocknet. Das so dargestellte Präparat besitzt eine gelbliche Farbe und ist außerordentlich hygroskopisch. Das *Hydrat* der Ueberuransäure,  $UO_4 \cdot 4H_2O$ , welches Fairley durch Trocknen an der Luft erhalten haben wollte, existirt nicht, indem bei genügend langem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd das Präparat immer mehr in der Zusammensetzung der Verbindung  $UO_4 \cdot 2H_2O$  sich nähert, und schliesslich ganz in diese übergeht. Die ungemeine Hygroskopicität macht die Ueberuransäure zu directen Atomgewichtsbestimmungen nicht geeignet, dagegen kann sie durch Ermittlung des Verhältnisses  $UO_3 : O$  zu einer indirecten Bestimmung des Atomgewichts benutzt werden.

G. Alibegoff<sup>2)</sup> hat einige *Uranverbindungen* näher untersucht. Das dem Uransubchlorür entsprechende *Uransubbromür*,  $UBr_3$ , erhält man aus dem Urantetrabromid durch Ueberleiten von Wasserstoff bei der Schmelztemperatur dieser Verbindung,

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 297. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 117.

wobei die Blätter derselben in dunkelbraune, nadelförmige Krystalle übergehen, welche beim Schmelzen dunkelgrünlich erscheinen. Sie sind sehr hygroskopisch und lösen sich sehr leicht unter Zischen und starker Wärmeentwicklung in Wasser zu einer purpurrothen Lösung, welche ein ähnliches Absorptionsspectrum wie das Urantrichlorid zeigt. Beim Stehen an der Luft oder Schütteln färbt sich die Lösung schmutzigbraun, dann schmutziggrün und nimmt schliesslich die den Uranosalzen eigenthümliche smaragdgrüne Farbe an, indem sich gleichzeitig etwas rothes Pulver absetzt. Nach Fairley<sup>1)</sup> sollen ein *Urantetroxyd*,  $\text{UO}_4$ , und zwei *Hydrate* desselben,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , existiren. Es gelang Ihm unter keinen Umständen die wasserfreie Verbindung zu erhalten. Beim Zusammenstehen der Uranylsalze mit Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure bildete sich nur wasserhaltiges Urantetroxyd und dieses hatte die Zusammensetzung  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , jedoch nicht  $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das von Guyard<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Uranyl nitrat erhaltene *Silbersalz einer Ueberuransäure*,  $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$ , konnte Er nicht erhalten. Die auf diese Weise dargestellten Producte zeigten keine bestimmte Zusammensetzung und es scheint auf nassem Wege überhaupt unmöglich zu sein, zu constant zusammengesetzten Uranaten zu gelangen. Dagegen bekommt man ein *Silberuranat*,  $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , wenn man Silbernitrat zum Schmelzen erhitzt und dazu amorphes Kaliumuranat giebt. Es findet sofort Umsetzung statt. Man hält noch einige Zeit im Schmelzen und löst die Schmelze nach dem völligen Erkalten mit eiskaltem Wasser auf, wobei das Silberuranat als amorpher, gelbrother Niederschlag zurückbleibt. Krystallisirtes Kaliumuranat setzt sich mit schmelzendem Silbernitrat nicht um. *Uransesquisulfid*,  $\text{U}_2\text{S}_3$ , erhält man durch Erhitzen von Urantribromid im Schwefelwasserstoffstrome, wobei man jede Spur von Luft sorgfältig auszuschliessen hat. Das erhaltene Product ist grauschwarz und giebt zerrieben ein schwarzes Pulver. An der Luft zersetzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung und geht in Uranoxyduloxyd über.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 297. — <sup>2)</sup> JB. f. 1863, 693.

Verdünnte Säuren sind fast ohne Einwirkung. Rauchende Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung. Königswasser bewirkt eine ruhige und vollständige Oxydation. *Uranmonosulfid*,  $US$ , bildet sich, wenn das Sesquisulfid im reinen, trockenen Wasserstoff erhitzt wird. Es ist schwarz, amorph, pulverig und zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Sesquisulfid. Es ist die erste Verbindung, in welcher Uran zweiwerthig auftritt. Zum Schluß giebt Er noch eine Zusammenstellung der Verbindungen des Urans mit denen anderer analoger Elemente, wie Chrom, Molybdän, Wolfram, und knüpft daran theoretische Betrachtungen, auf welche hier verwiesen werden muß.

R. Engel<sup>1)</sup> wies die Existenz mehrerer *Chlorwasserstoffverbindungen des Chlorzinks* nach. Zur Darstellung derselben läßt man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch eine Chlorzinklösung hindurchstreichen, indem man von Zeit zu Zeit kleine Stücke metallischen Zinks hinzufügt und zugleich eine zu starke Temperaturerhöhung vermeidet. Wenn die Lösung bei  $25^{\circ}$  sich dem spec. Gewicht 2 nähert, sieht man um die Röhre, welche das Gas zuführt, Krystalle entstehen, welche sehr oft die Röhre verstopfen. Man filtrirt durch Glaswolle und erhält beim Erkalten auf  $0^{\circ}$  eine reichliche Krystallisation von Rhomboëdern. Dieselben, auf Porcellan entwässert, entsprechen der Formel  $2ZnCl_2 \cdot 2H_2O \cdot HCl$ . Außer diesem Körper läßt sich noch ein anderer erhalten. Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgesetzt haben, absorbirt aufs Neue Chlorwasserstoff und es scheidet sich eine neue Quantität der obigen Krystalle ab, ja man erreicht die vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure erst, nachdem man mehrere Male die Krystalle der Verbindung  $2ZnCl_2 \cdot 2H_2O \cdot HCl$  beseitigt hat. Die auf  $0^{\circ}$  abgekühlte Lösung scheidet mehrere Centimeter lange Nadeln ab, die sich, sowie sie aus der Mutterlauge entfernt sind, rasch verändern. Ihre Zusammensetzung ist  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O \cdot HCl$ . In einer trockenen Atmosphäre verliert dieser Körper Salzsäure und wandelt sich nach und nach in das vorhergehende Product um.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1068; Bull. soc. chim. [2], 45, 656.

Dieses selbst ist beständig bei gewöhnlichem Druck und der Lufttemperatur. Im trockenen Vacuum oder bei  $100^{\circ}$  zersetzt es sich jedoch unter Verlust von Wasser und Salzsäure. Es hinterläßt aber nicht ein bestimmtes Hydrat, sondern es scheidet sich festes wasserfreies Zinkchlorid ab, welches in einer wässerigen Lösung des letzteren suspendirt bleibt.

Derselbe <sup>1)</sup> hat ferner die *Hydrate des Zinkchlorids* näher untersucht und wenigstens die Existenz dreier nachgewiesen, von welchen zwei krystallisirt erhalten werden können. Das *Trihydrat*,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man beim Abkühlen einer 70,5 proc. Zinkchloridlösung auf  $0^{\circ}$ . Die Krystallisation beginnt gewöhnlich erst nach einigen Stunden, und nach Verlauf eines Tages hat sich am Boden der Flasche ein Haufwerk schöner Krystalle abgeschieden, welche oft mehr als 1 cm lang sind und bei  $7^{\circ}$  schmelzen. Dieselben sind außerordentlich löslich in Wasser. Aus der Zusammensetzung der Mutterlauge berechnet sich, daß 1 Thl. Wasser 12,5 Thle. dieses Trihydrats zu lösen vermag. Eine 79,9 proc. Lösung von Chlorzink erstarrt bei  $0^{\circ}$  nach einer sehr langen Zeit zu einer festen Masse. Läßt man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fängt dieselbe zu schmelzen an, und indem man den geschmolzenen Theil in dem Maße, als er sich bildet, abgießt, bleiben schließlic Krystalle zurück, welche bei  $16^{\circ}$  nicht mehr schmelzen. Es sind daher in der ursprünglichen Masse zwei Verbindungen vorhanden: eine, welche schon unter  $16^{\circ}$  schmilzt, und welche der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, und eine andere gegen  $16^{\circ}$  noch nicht schmelzende von der Zusammensetzung  $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Das gleiche Hydrat erhält man auch in voluminösen Krystallen, wenn man eine Chlorzinklösung sehr lange unter einer Glocke neben Phosphorsäureanhydrid stehen läßt.

F. Isambert <sup>2)</sup> hat die Einwirkung des *Bleioxyds auf Chlorammonium* <sup>3)</sup> noch genauer verfolgt, indem Er die von dem freigemachten Ammoniak ausgeübte Spannung ermittelte. Er hat

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1111; Bull. soc. chim. [2] 45, 877. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1313. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 409.



nachgewiesen, daß diese Spannung nach einigen Stunden ein Maximum erreicht, das constant bleibt, wenn die Temperatur sich nicht ändert. Diese Spannung wächst jedoch rasch mit der Temperatur und gegen  $42^{\circ}$  wird der normale Atmosphärendruck erreicht. Erniedrigt man die Temperatur, so geht auch die Tension auf denjenigen Werth zurück, welcher der gegebenen Temperatur entspricht. Die Reaction zwischen Bleioxyd und Chlorammonium, welche Wärme absorbirt, ist daher ganz vergleichbar mit einem *Dissociationsvorgange* und den gewöhnlichen Gesetzen der Dissociation unterworfen.

W. G. Brown <sup>1)</sup> machte krystallographische Mittheilungen über *künstliche Kupferkrystalle*, *künstliche Kupferoxydulkkrystalle* und *krystallisirtes Bleicarbonat*, welche jedoch nichts wesentlich Neues enthalten.

Causse <sup>2)</sup> hat die *Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kupfer* näher untersucht. Bringt man zu einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd Kupferdrehspäne, so färbt sich die Lösung schwach blaugrün durch Bildung von Kupfersulfit und die Flüssigkeit reducirt Indigo durch Bildung von *unterschwefliger Säure*,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . Wird die schweflige Säure im Ueberschuß angewandt, so bedecken sich die Kupferstücke mit einer schwarzen Schicht, und schwarze Flocken von Schwefelkupfer schwimmen in der Flüssigkeit. Die Reaction vollzieht sich daher nach den beiden Gleichungen: I.  $2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu} = \text{CuSO}_3 + \text{SO}_2\text{H}_2$  und II.  $4\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu} = 3\text{CuSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ . Das Aussehen des schwarzen Niederschlags läßt denselben sowohl durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Kupfersalz, als auch durch directe Verbindung von metallischem Kupfer mit Schwefel entstanden annehmen. Außer diesen beiden Hauptreactionen finden aber noch secundäre statt. Die Kupferstücke verändern nach einiger Zeit ihr Aussehen, sie nehmen eine weniger dunkle Farbe an, und die Lösungen, welche kein Sulfür abgeschieden haben, bilden auf die Länge einen cochenillerothen Niederschlag eines *basischen Kupfersulfits*, und

---

<sup>1)</sup> Sill. Am. J. [5] 32, 377. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 8.



die Menge der Schwefelsäure, bzw. des Kupfersulfats nimmt zu. Operirt man mit gasförmiger aber feuchter schwefliger Säure, so findet eine sehr energische Reduction statt, und das Metall bedeckt sich bald mit schwarzem Kupfersulfid. Wird der Versuch in der Weise angestellt, daß ein Theil des Metalls in die wässrige schweflige Säure taucht, während ein anderer Theil nur mit der gasförmigen in Berührung kommt, so bedeckt sich der letztere schon mit Sulfit, wenn der erstere noch nicht angegriffen erscheint.

T. B. Osborne<sup>1)</sup> hat die *höheren Oxyde des Kupfers* näher untersucht. Durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd bildet sich nur eine einzige Verbindung, das *Kupferdioxyd*,  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , von brauner Farbe, welches schon von Krüss<sup>2)</sup> erhalten worden ist; die von Letzterem und früher schon von Brodie<sup>3)</sup> erhaltenen gelben und grünen Verbindungen müssen als Gemenge des Dioxyds mit Kupferoxydhydrat betrachtet werden. Das von Krüss durch Schmelzen von Kupferoxyd mit Chlornatrium an der Luft erhaltene gelbe Peroxyd kann nicht identisch sein mit dem von Brodie erhaltenen, denn das letztere war jedenfalls wasserhaltig. Beim Kochen des Kupferdioxyds mit Wasser erhielt Er einmal eine gelbe Verbindung, welche sich beim Kochen nicht mehr veränderte. Er konnte jedoch diesen Körper nicht von Neuem erhalten, auch war die Menge zu gering, um eine Analyse damit auszuführen. Das von Crum<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Chlorkalk auf Kupfernitrat erhaltene *Kupfersesquioxyd* ist nach Ihm kalkhaltig und scheint eine Verbindung des Kupferoxyds, bzw. des Sesquioxyds mit Kalk zu sein, in welchem das erstere als Säure fungirt. Da es sich schon gleich nach seiner Bildung unter Entwicklung von Sauerstoff zum Theil zersetzt, so erklärt es sich, daß die Menge des frei entwickelbaren Sauerstoffs stets geringer, als dem Sesquioxyd entsprechend, gefunden wurde. Die mittelst unterchlorigsaurem Baryt und Barythydrat dargestellten Verbindungen sind noch leichter zersetzbar. Der zuerst grünschwarz, dann schmutzigroth, zuletzt schön carminroth aussehende

---

<sup>1)</sup> Sill. Am. J. [3] 32, 333. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 429. — <sup>3)</sup> JB. f. 1862, 115. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 55, 213.

Niederschlag setzt sich in Folge der fortwährenden Gasentwicklung nicht ab, und ist schon nach wenigen Stunden selbst in der Kälte zersetzt.

H. Lescoeur<sup>1)</sup> hat die *Dissociationsspannungen des Kupfersulfats* mit verschiedenem Wassergehalt bei 45°, 78° und 220° ermittelt und daraus den Schluss gezogen, daß nur drei bestimmte *Hydrate* desselben existiren: 1) Das gewöhnliche Hydrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ein intermediäres Hydrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und das Monohydrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches sein Wasser erst gegen 200° verliert und sich dann direct in das wasserfreie Salz umwandelt.

R. Engel<sup>2)</sup> hat die *Löslichkeit des Kupfersulfats bei Gegenwart von Ammoniumsulfat* näher untersucht. Die Löslichkeit des Kupfersulfats ist entsprechend den Angaben von Diacon<sup>3)</sup> bei 0° gleich 14,92 g wasserfreies Sulfat in 100 Thln. Wasser. Auf Zusatz von Ammoniumsulfat nimmt dieselbe durch Bildung des Doppelsalzes Ammonium-Kupfersulfat ab, so daß in einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung dieses letztere verweilen kann, ohne erheblich gelöst zu werden. Die Formel der Curve, welche das Löslichkeitsverhältniß annäherungsweise ausdrückt, ist  $m \log y = \log k - \log x$ , wobei  $y$  die Menge des Kupfersulfats,  $x$  die Menge des Ammoniumsulfats bedeutet; die Constanten  $m$  und  $\log k$  hat Er zu  $m = 0,438$ ,  $\log k = 1,295460$  bestimmt.

A. Cayazzi<sup>4)</sup> empfahl zur Darstellung von *Kupferchlorür* folgendes Verfahren: Man löst 4 g Kupfervitriol und 2 g Natriumhypophosphit in 50 ccm Wasser und setzt 30 Tropfen rauchende Salzsäure hinzu. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 60 bis 70° scheidet sich plötzlich Kupferchlorür ab. Man kühlt dann rasch durch Eintauchen des Gefäßes in Wasser ab, filtrirt und wäscht mit schwach angesäuertem Wasser (8 Tropfen Salzsäure auf 100 ccm Wasser), da in reinem Wasser eine Zersetzung und Gelbfärbung stattfindet. Zuletzt wird mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:  $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 285. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 113; Bull. soc. chim. [2] 45, 128. — <sup>3)</sup> JB. f. 1866, 61. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 167.

$= \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Das erhaltene Chlorid ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches in Berührung mit Wasser sich gelb färbt. Durch kochendes Wasser wird es nach und nach in Kupferoxydul übergeführt.

A. Saglier <sup>1)</sup> beschrieb ein neues *Doppeljodür des Kupfers mit Ammoniak*, welches Er durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine concentrirte Lösung von Kupferoxydammoniak erhalten hatte. Beim Zusatz des Jods scheidet sich zuerst Jodstickstoff ab, der sich aber beim Kochen der Flüssigkeit rasch auflöst. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt die Flüssigkeit eine dauernde grüne Farbe an und es scheiden sich beim Kochen sehr glänzende, grüne Nadeln ab, die man rasch auf einer porösen Thonplatte trocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $4\text{NH}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{J}_4$ ; man kann sie als das intermediäre Product zwischen Cuprosojodür- und Cupri-jodidammoniak betrachten. Weniger unbeständig als das Kupferjodürammoniak, zersetzen sie sich doch rasch an der Luft unter Braunfärbung, Verlust von Jod und Ammoniak und Zurücklassung von Kupferjodür. Das Doppeljodür ist völlig unlöslich in Wasser, wird aber durch sehr langes Kochen damit total zersetzt. In Ammoniak löst es sich leicht, die Lösung giebt beim Verdunsten die blauen Tetraëder des Kupferjodidammoniaks. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann man alle bis jetzt bekannten ammoniakalischen Jodüre des Kupfers auf diese Weise erhalten. Läßt man die mit der weingeistigen Jodlösung versetzte Kupferoxydammoniaklösung mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung kochen, so bilden sich beim Erkalten reichliche weiße Nadeln des *Kupferjodürammoniaks*,  $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Ueberläßt man die Lösungen des Kupferoxydammoniaks und des Jods, statt sie zu kochen, einige Zeit bis zur Lösung des Jodstickstoffs sich selber, so scheiden sich an den Gefäßwänden blaue octaëdrische Krystalle von *Kupferjodidammoniak* ab. Man kann dieses Jodid auch erhalten, wenn man die ammoniakalische Kupferoxydlösung direct mit Jod, statt mit einer alkoholischen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1552.

Lösung desselben behandelt, und die Mischung einige Zeit im Kochen erhält. Beim Erkalten scheidet sich dann das Kupferjodidammoniak in Tetraëdern ab, das demnach in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten werden kann. *Kupferammoniaktetrajodid*,  $4\text{NH}_3 \cdot \text{CuJ}_2 \cdot \text{J}_2$ , erhält man beim vorsichtigen Auflösen der doppelt so großen Menge Jod in der ammoniakalischen Kupferlösung, und ein *Kupferammoniakhexajodid* bildet sich, wenn man in den Mutterlaugen des Tetrajodürs aufs Neue Jod auflöst. — Mit *Brom* lassen sich ähnliche *Bromverbindungen* erhalten.

R. Blondlot<sup>1)</sup> hat gefunden, daß, wenn eine *Platin-* und eine *Kupferscheibe*, welche in einer Entfernung von 3 bis 4 mm einander gegenüberstehen, in einer Porcellanglocke bis zur hellen Rothgluth erhitzt werden, die Platinscheibe mit einer graphitartigen Schicht sich bedeckt, aus welcher Salpetersäure beträchtliche Mengen Kupfer auflöst und einen schwarzen Rückstand von *Platinmohr* hinterläßt. Das Kupfer war somit durch den Gasraum auf das Platin übertragen worden. Dieselbe Erscheinung liefs sich auch in einer reinen Stickstoffatmosphäre wahrnehmen, dagegen fand beim Erhitzen im Wasserstoff nicht die geringste Veränderung statt. Es mußte daher der Stickstoff sein, dem eine Hauptrolle bei dieser Erscheinung zukommt, und es ist wahrscheinlich, daß sich eine *directe Verbindung des Kupfers mit Stickstoff* bildet, welche sich entweder als solche auf dem Platin niederschlägt, oder sich mit demselben zersetzt, ihr Kupfer an dieses abtretend. Er hat nachgewiesen, daß die auf dem Platin abgeschiedene Kupferverbindung bei sehr hoher Temperatur zersetzt wird, indem beim Erhitzen einer mit dieser Kupferverbindung bekleideten Platinstange der Absatz sich von den heißen Stellen wegbegab und sich gegen die kälteren hin anlegte.

Nach H. Basset<sup>2)</sup> löst eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser *Zinn* schon in der Kälte leicht auf. Dabei entwickeln sich keine rothen Dämpfe,

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 210; Chem. News 53, 90. — <sup>2)</sup> Chem. News 53, 172.

sondern es findet eine stetige Entwicklung von fast reinem *Stickoxydul* statt. Die Lösung von *Zinnoxydsulfat* ist ganz klar. Läßt man die Temperatur zunehmen, so wird sie schön opalescierend, und erhitzt man sie auf dem Wasserbade, so wird sie fast fest und undurchsichtig. Gießt man die noch etwas Salpetersäure enthaltende Lösung in kochendes Wasser, so wird das Zinn vollständig als Metazinnsäure gefällt.

R. Engel<sup>1)</sup> hat eine Verbindung des *Zinnchlorids* mit *Salzsäure* (*Chlorzinnsäure*) dargestellt. Das *Hydrat des Zinnchlorids*,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , verflüssigt sich allmählich beim Einleiten von Salzsäuregas zu einem homogenen Liquidum, welches bei  $28^\circ$  mit der Säure gesättigt eine Dichte von 1,971 besitzt und bei  $0^\circ$  zu einer aus dünnen Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen gegen  $20^\circ$  und besitzen die Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Mutterlauge dieser Krystalle ist reicher an Zinnchlorür, und hat das spec. Gewicht 1,977 bei  $28^\circ$ . Beim weiteren Sättigen mit Salzsäure bei  $0^\circ$  tritt nochmals eine Krystallisation der gleichen Verbindung ein, und die Mutterlauge hat dann die Dichte 2,015. Die Gegenwart der Salzsäure verhindert daher die Bildung der Hydrate des Zinnchlorürs im krystallisirten Zustande.

P. Hautefeuille und J. Margottet<sup>2)</sup> haben analog der von Ihnen<sup>3)</sup> dargestellten Verbindung der *Phosphorsäure* mit der *Kieselsäure* analoge Verbindungen der ersteren mit *Titan-*, *Zirkon-* und *Zinndioxyd* dargestellt. Die Orthophosphorsäure löst bei einer Temperatur, ehe sie Wasser abzugeben beginnt, die Hydrate der Titansäure, des Zirkondioxyds und der Zinnsäure auf. Die Menge der aufgelösten Säuren ist jedoch geringer als die der Kieselsäure. Während die Phosphorsäure etwa 5 Proc. Kieselsäure aufnimmt, löst die gleiche Säure nur etwa 2 Proc. Titansäure und Zirkondioxyd und ein wenig mehr Zinnsäure auf. Die Verbindungen scheiden sich in Octaëdern oder Würfeloctaëdern von vollkommener Regelmäßigkeit und starkem Brechungsvermögen

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 213. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1017. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 319.

ab und entsprechen in ihrer Zusammensetzung genau der Kieselsäureverbindung  $P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ . Das *Zirkonphosphat*,  $P_2O_5 \cdot 2ZrO_2$ , wird von Säuren und saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, zersetzt sich dagegen leicht mit schmelzenden Carbonaten unter Bildung eines unlöslichen Alkalizirkonats. Das *Titansäurephosphat*,  $P_2O_5 \cdot 2TiO_2$ , und das *Zinnsäurephosphat*,  $P_2O_5 \cdot 2SnO_2$ , verhalten sich ähnlich. Sie können nur in octaëdrischer Form erhalten werden, während das Kieselsäurephosphat noch in drei anderen mit diesen nicht vereinbaren Formen auftritt.

O. von der Pfordten<sup>1)</sup> hat ausführliche Untersuchungen über das *Titan* veröffentlicht. Nach einer historischen Einleitung bespricht Er zunächst die Gewinnung reiner Gasströme, wie *Schwefelwasserstoff*, *Wasserstoff* und *Kohlensäure*, dann die Methoden der *Analyse der Titanverbindungen* und geht im zweiten Abschnitt zur Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der *Schwefelverbindungen des Titans* über. Die erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenstellen. *Reines Schwefelwasserstoffgas* erhält man, indem man das Gas mit Chromochlorid von Sauerstoff befreit<sup>2)</sup> und dann mit Phosphor-pentoxyd trocknet. Das in gewöhnlicher Weise aus Zink und Schwefelsäure gewonnene Wasserstoffgas enthält keinen Sauerstoff beigemengt. Für das Titan und eine Reihe anderer Elemente, welche groÙe Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, eignet sich zur Gewinnung von Sulfiden die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Chloride besser als die gewöhnliche Methode, Erhitzen der Oxyde im Schwefelkohlenstoffdampf, wobei keine reinen Producte entstehen. Schwefelwasserstoff reducirt bei niedriger Temperatur das *Titantetrachlorid* nur zu *Dichlorid*, und bildet bei höherer eine Verbindung, die wahrscheinlich ein *Sulfochlorid* ist. Bei Rothglühhitze entsteht dagegen reines krystallisiertes *Titandisulfid*, da sich die zuerst gebildeten Producte auch weiter in dieses umwandeln. Das reine *Titansulfid*,  $TiS_2$ , ist eine prächtige, metallglänzende, gelbe Substanz, pyritähnlich kry-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 257. — <sup>2)</sup> Vergl. JB. f. 1885, 374.

stallisirend. Einzelne amorph gebliebene Theile sehen schwarz aus, werden aber beim Reiben gelb; der Strich ist gelb; die Haut wird wie von Musivgold benetzt. Beständig bei gewöhnlicher Temperatur, wird es beim Glühen unter Feuererscheinung oxydirt. Mit Salpetersäure und Soda gemengt, giebt es schon bei mäßigem Erhitzen eine prächtige Feuererscheinung mit Funkensprühen. Schwefelkohlenstoff extrahirt keinen Schwefel. Wasser, verdünnte Säuren und Ammoniak lösen es nicht. Siedende Alkalilauge löst es unter Bildung von titansaurem Salz. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es unter Schwefelabscheidung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Abscheidung von Schwefel. Beim Erhitzen des Titandisulfids im Kohlensäurestrome findet bei Rothglühhitze vollständige Oxydation statt. Im Stickstoffstrome zerfällt es zu Sesquisulfid, ebenso im Wasserstoffstrome bei der in einem Glasrohre zu erreichenden Hitze. Das *Titan-sesquisulfid*,  $Ti_2S_3$ , ist eine metallische, grauschwarze Substanz, die in den Formen des angewandten Sulfids krystallisirt. Der Strich ist schwarz. Es ist an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Säuren beständig und wird auch von Natronlauge nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es, indem sie sich grün färbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter grünlicher Färbung; Fluorwasserstoffsäure löst es dagegen beim Erwärmen im Wasserbade nicht; bei höherer Temperatur wird es unter Oxydation gelöst. (Das von Thorpe<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Titansäure erhaltene Titansesquisulfid ist keine einheitliche Substanz, sondern wahrscheinlich titanhaltig.) Beim stärkeren Erhitzen in einer Platinröhre im Wasserstoffstrome entsteht *Titanmonosulfid*,  $TiS$ , eine metallische, dunkelbraunrothe, wismuthähnlich glänzende Substanz, einen schwarzen Strich gebend. Es ist gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ebenso beständig wie die beiden anderen Sulfide. Auch von Natronlauge wird es nicht gelöst. Kalte concentrirte Salpetersäure oxydirt es ebenfalls, die Grünfärbung ist aber nicht so schön, wie beim Sesquisulfid. Heiße verdünnte Salpetersäure und Königswasser oxy-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 549.



diren es nur schwierig. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung; Fluorwasserstoff löst es nicht.

In einer zweiten Abhandlung hat Derselbe <sup>1)</sup> auch noch die *Chlor- und Sauerstoffverbindungen des Titans* näher untersucht. *Rutil* von St. Yrieux und aus Norwegen enthält etwas *Vanadin*, und wahrscheinlich wird dies auch bei anderen Rutilsorten der Fall sein. Dasselbe geht auch in die gereinigte Titansäure über und bei deren Darstellung ist darauf Rücksicht zu nehmen. Die dem Titanchlorid hartnäckig anhaftende, gelbfärbende Verbindung ist nicht Eisenchlorid, sondern *Vanadinoxchlorid*. Das reine *Titan-tetrachlorid*,  $\text{TiCl}_4$ , ist eine absolut farblose, lichtbrechende Flüssigkeit. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, daß sein Siedepunkt durch beigemengte Gase, wie Chlor, Kohlensäure, erniedrigt wird. Es greift Kautschuk besonders in der Wärme stark an, weniger Kork, weshalb letzterer sich ausschließlich zu Verschlüssen bei der Destillation eignet. An der Luft stößt es dicke Wolken von Salzsäure und Titansäure aus, eine Zersetzung, die lediglich durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft bedingt ist. Von trockenem Sauerstoff wird es nicht angegriffen. Mit Wasser zersetzt es sich mit großer Heftigkeit. Alkohol wirkt weit ruhiger und giebt damit eine klare Lösung, aus welcher Titansäure durch Ammoniak gefällt werden kann. Für den Zweck der Analyse ist das Eintragen des Chlorids in Alkohol demjenigen in Wasser entschieden vorzuziehen. Versetzt man die alkoholische und mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether, so wird sie gelb. Bringt man Titanchlorid direct mit Aether zusammen, so entsteht unter heftiger Reaction eine intensiv gelbe Lösung. Gießt man Titanchlorid in concentrirte Salzsäure, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung eine gelbe Verbindung, während zugleich Chlorwasserstoff entweicht. Beim Umschütteln löst sich dieselbe in überschüssiger Salzsäure zu einer völlig klaren, hellgelben Flüssigkeit auf, die an der Luft nicht raucht und mit Wasser beliebig ohne Trübung verdünnt werden kann. Titanchlorid ist kein Leiter der Elektrizität und wird daher auch

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 237, 201.



durch den Strom nicht zersetzt. Schmilzt man *Titansäure* mit Kaliumcarbonat, versetzt alsdann die Schmelze mit etwa 36 procentiger Salzsäure, ohne zu erwärmen, und filtrirt, so wird nach längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man auf dem Filter mit Wasser auswaschen kann. Diese *Titansäuregallerte* ist weniger consistent als die Kieselgallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab. Läßt man Titanchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage über einer reichlichen Menge Natriumamalgam stehen, so bedeckt sich das letztere nach und nach mit einem schwarzen Ueberzuge von *Titandichlorid*. Bei sehr langer Einwirkung des Amalgams entsteht in Folge der Einwirkung des unverändert gebliebenen Tetrachlorids auf das Dichlorid auch violettes *Trichlorid*. Das schwarze Reductionsproduct löst sich in Alkohol oder Wasser mit brauner bis rothbrauner Farbe. Die Lösung reagirt sauer auf Pflanzenfarben und zeigt sich im verschlossenen Gefäße ungemein beständig. An der Luft oxydirt sie sich rascher und wird nach etwa acht Tagen vollkommen farblos. Versetzt man die braune Lösung mit Rhodankalium, so verändert sie ihre Farbe nicht, setzt man dann etwas Salzsäure und Aether zu, so wird die unten stehende Flüssigkeit farblos, während der Aether sich dunkelbraun färbt. Diese Reaction ist ebenso empfindlich als charakteristisch, sie wird mit keiner anderen Verbindungsstufe des Titans erhalten. Dampft man die Lösung des Dichlorids auf dem Wasserbade zur Trockne ab, so oxydirt sie sich zum Theil unter Abscheidung von Titansäure, ein anderer Theil bildet eine bräunliche, klebrige, nicht trocknende Masse, welche mit Wasser aufgenommen die Aetherreaction noch prachtvoll gab. Es war somit auch beim Eindampfen ein Theil Dichlorid unzersetzt geblieben. Salpetersäure, Kaliumpermanganat oxydiren dieses leicht; Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium fällen tiefschwarzes *Titanhydroxydul*, das sich in concentrirten Säuren mit brauner, in verdünnten Säuren mit gelber Farbe wieder löst, an der Luft sich oxydirt und blau wird. Cyankalium fällt ebenfalls schwarz, der Niederschlag scheint beständiger zu sein als das Hydroxydul.

Natriumphosphat fällt blauschwarzes *Titanoxydulphosphat*. Natriumoxalat fällt einen grünbraunen Niederschlag, im Ueberschufs mit rothbrauner Farbe wieder löslich; Ferrocyankalium fällt dunkelbraun; Ferricyankalium hellrothbraun; Ammoniummolybdat dunkelbraun; bernsteinsaures Natrium grünschwartz. Gerbsäure giebt eine dunkelbraunrothe, stark gefärbte Lösung. Alle diese Niederschläge oxydiren sich an der Luft und werden weifs. — Er erinnert ferner noch daran, dafs auch Schwefelwasserstoff im Stande ist, *Titantetrachlorid* zu Dichlorid zu reduciren, und macht darauf aufmerksam, dafs bei der von Robinson und Hutchins<sup>1)</sup> empfohlenen Darstellungsweise von metallischem Titan, Erhitzen von Titantetrachlorid mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren stets eine reichliche Menge von Titandichlorid erhalten wird, und dafs dies kein Weg sei, um ein chlorfreies Titan darzustellen. Zur Reduction der *Titansäure* und Verbindungen liefs Er Natriumamalgam auf verschiedene Lösungen einwirken. Giefst man *Titanchlorid* in Salzsäure und giebt Natriumamalgam zu, so findet zuerst eine sehr heftige Reaction statt und es scheidet sich ein violettes Pulver von *Titantrichlorid* aus, welches in Salzsäure nur schwer löslich ist. Das Pulver löste sich auf Zusatz von Wasser mit violetter Farbe und gab zwar die Aetherreaction, bei den Fällungsreactionen traten jedoch beträchtliche Abweichungen ein. Es war somit hauptsächlich Titanchlorid abgeschieden, in der Lösung war indess die Reduction theilweise bis zum Dichlorid fortgeschritten. Reducirt man eine Lösung von *Kaliumtitanfluorid* mit Natriumamalgam und Salzsäure, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Producte. Eine nicht zu verdünnte, mit ziemlich viel Salzsäure versetzte Lösung wird beim allmählichen Zugeben des Amalgams schön grün, wie die von Rammelsberg<sup>2)</sup> mit Zink und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit. Diese grüne Lösung giebt ganz dieselben Reactionen, wie die aus Titanchlorid und Salzsäure erhaltene violette, obwohl sie die Aetherreaction nicht zeigt. Versetzt man aber diese grüne Lösung mit noch mehr Natriumamalgam, so wird sie farblos und

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 438. — <sup>2)</sup> JB. f. 1874, 280.

zeigt jetzt die Aetherreaction sehr schön, weil nunmehr Reduction zur Monoxydverbindung eingetreten ist. Bei noch weiterer Einwirkung von Natriumamalgam fällt schwarzes *Titanhydroxydul* aus. Nimmt man von Anfang an wenig Salzsäure und viel Wasser, so wird die Säure verbraucht, noch ehe das Monoxyd völlig entstanden ist, und man erhält einen schwarzen Hydroxydniederschlag. Eine  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  enthaltende Lösung, welche der von Rammelsberg mit Zink erhaltenen entsprach, konnte mit Natriumamalgam nicht gewonnen werden. Zum Schluß hat Er noch die Einwirkung von trockenem *Wasserstoff auf Titansäure* bei sehr hoher Temperatur näher untersucht. Er erhielt jedoch nicht, wie Ebelmen<sup>1)</sup>, Titansesquioxyd,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , sondern eine tiefblaue Verbindung, welcher die Formel  $\text{Ti}_7\text{O}_{12}$  zukommt, das heißt die einer Verbindung der Ortho-Titansäure,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , mit dem Sesquioxyd,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , nach der Gleichung  $3 \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4 \text{Ti}(\text{OH})_3 = (\text{TiO}_4)_3 \text{Ti}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ .

L. Bourgeois<sup>2)</sup> hat krystallisirte *Titanate des Baryts und Strontians* durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit dem entsprechenden Carbonat bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid des gleichen Erdalkalimetalls dargestellt. Das *Baryumtitanat*,  $2 \text{BaO} \cdot 3 \text{TiO}_2$ , wird derart in Form lebhaft glänzender, stark lichtbrechender, gelb bis hellbraun gefärbter Würfel oder Würfeloctaëder erhalten, welche aber nach ihrem optischen Verhalten nicht dem regulären Systeme angehören, sondern aus einer würfelförmigen Anhäufung rhombischer Blättchen bestehen. Die Dichte der Krystalle ist 5,91. Das *Strontiumtitanat*,  $2 \text{SrO} \cdot 3 \text{TiO}_2$ , bildet noch kleinere Würfel ohne Modificationen, von schmutziggelber oder hellbrauner Farbe; die Doppelbrechung der Krystalle ist ziemlich schwach, sonst sind aber die optischen Anomalien die gleichen wie beim Baryumsalz. Die Dichte ist 5,1. Das *Calciumtitanat* wird auf dieselbe Weise erhalten. Es gleicht im Aeußeren den vorhergehenden Salzen, nur läßt sich im polarisirten Lichte eine ziemlich starke Doppelbrechung nachweisen. Die Zusammen-

<sup>1)</sup> JB. f. 1847/1848, 403; vergl. Deville, JB. f. 1861, 7. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 141; Bull. soc. chim. [2] 46, 262.

setzung nähert sich der Formel  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ . Es ist daher identisch mit dem *Perowskit*.

Die Untersuchungen von A. Piccini<sup>1)</sup> über dem *Titansesquioxyd* entsprechende *Fluortitanverbindungen* finden sich auch anderweitig<sup>2)</sup> veröffentlicht.

L. Troost und L. Oувrard<sup>3)</sup> haben einige *Doppelphosphate* des *Thoriums* und des *Zirkoniums* mit *Kalium* dargestellt. Setzt man zu schmelzendem Kaliummetaphosphat Thorerde oder amorphes Thoriumphosphat oder wasserfreies Thoriumchlorid, so viel als sich lösen kann, läßt langsam erkalten und behandelt die Schmelze mit angesäuertem Wasser, so löst sich das Kaliummetaphosphat und ein *Doppelphosphat* von *Thorium* und *Kalium*, während ein unlösliches Krystallpulver zurückbleibt. Dasselbe besteht aus orthorhombischen Prismen, die energisch auf polarisiertes Licht wirken. Ihre Dichte ist 5,75 bei 12°, sie sind unlöslich in Salpetersäure und Salzsäure, sowie in dem Gemenge der beiden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Analog entsteht beim Auflösen von Zirkon, amorphem Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid in schmelzendem Kaliummetaphosphat und langsamem Erkaltenlassen, nach Entfernung der löslichen Phosphate mit angesäuertem Wasser, ein krystallinisches Pulver eines *Zirkoniumkaliumphosphates*,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Krystalle sind rhomboëdrisch, wirken energisch auf das polarisierte Licht und gehören wahrscheinlich dem hexagonalen Systeme an. Ihre Dichte ist 3,18 bei 12°. Sie werden von Säuren und Königswasser nicht angegriffen. Löst man in ähnlicher Weise bis zur Sättigung Thorerde, ihr Phosphat oder Chlorid in Kaliumpyrophosphat, so erhält man auch ein beim Behandeln mit Wasser unlöslich zurückbleibendes Krystallpulver, das aus quadratischen Octaëdern besteht, ein spec. Gewicht von 4,688 bei 7° besitzt und sich in Salpetersäure löst. Dieses *Thoriumkaliumphosphat* entspricht der Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Größere Krystalle mit gestreiften Flächen von derselben

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 549. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 104. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1422.

Zusammensetzung erhält man, wenn der Schmelze Chlorkalium hinzugefügt wird. Auf ganz die gleiche Weise erhält man ein krystallinisches *Kaliumzirkoniumphosphat*,  $K_2O \cdot ZrO_2 \cdot P_2O_5$ , in farblosen hexagonalen Blättchen vom spec. Gewicht 3,076 bei 7°; unlöslich in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser, löslich in heißer concentrirter Schwefelsäure. Löst man in schmelzendem Kaliumorthophosphat die erwähnten Thorium- resp. Zirkoniumverbindungen auf, so erhält man ein *Thoriumkaliumphosphat* von der Zusammensetzung  $6K_2O \cdot 3ThO_2 \cdot 4P_2O_5$  in hexagonalen Blättchen von 3,95 spec. Gewicht bei 12°, löslich in Säuren, während das auf gleiche Weise erhaltene *Zirkoniumkaliumphosphat* wieder dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die mit Kaliumpyrophosphat erhaltene Verbindung. Erhitzt man die Schmelze so stark, daß Phosphorsäure und Alkali sich verflüchtigen, so erhält man sehr hübsche reguläre Würfeloctaëder von *Thorerde* mit dem spec. Gewicht 9,876 bei 15°. Die durch stärkeres Erhitzen bis zur Verflüchtigung der Phosphorsäure und des Kali's erhaltene *Zirkonerde* bildet quadratische Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; ihr spec. Gewicht ist 5,726 bei 17°. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, daß man mittelst Kaliummeta- und -pyrophosphat analog zusammengesetzte, aber nicht isomorphe Kaliumdoppelposphate des Thoriums und Zirkoniums erhält, daß dagegen die mit Kaliumorthophosphat erhaltenen Producte verschiedene Zusammensetzung besitzen. Außerdem sind auch die durch Calciniren erhaltenen Krystalle des Thorium- und Zirkoniumoxyds nicht isomorph.

W. Gibbs<sup>1)</sup> hat den Schluß Seiner<sup>2)</sup> Untersuchungen über *complexe Metallsäuren* noch anderweitig veröffentlicht.

J. T. Brierley<sup>3)</sup> hat durch *Elektrolyse* reines *Vanadintrioxydsulfat*,  $V_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ , dargestellt. Der Apparat wurde derart angeordnet, daß aller elektrolytischer Wasserstoff nutzbar zur Reduction gelangte, der Sauerstoff aber weggeführt wurde, ohne die Reduction zu stören. Die Operation beginnt man am besten mit einer reinen Lösung von Vanadintetroxyd in ver-

1) Am. Chem. J. 7, 392. — 2) JB. f. 1885, 527 u. ff. — 3) Chem. Soc. J. 49, 822.

dünnter Schwefelsäure, wie man sie leicht durch die reducirende Wirkung des Schwefeldioxyds erhält. Die tiefblaue Lösung des Vanadintetroxyds wird in eine, die negative Elektrode bildende Platinschale gegossen, während die neben verdünnter Schwefelsäure die positive Platinelektrode enthaltende Thonzelle gerade die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Die Reduction schreitet regelmäfsig fort und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Das Ende der Reaction wird angezeigt durch die intensiv grüne Farbe der Lösung, die auch beim starken Verdünnen mit Wasser rein grün erscheinen muß. Die concentrirte grüne Lösung des Trioxyds wird hierauf mit der zwölffachen Menge starker Schwefelsäure gemischt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf das ganze Trioxyd in Verbindung mit Schwefelsäure als ein hellgrünes, sandiges Krystallpulver sich abscheidet, das abgesaugt, mit starkem Alkohol schwefelsäurefrei gewaschen und dann in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsiccator getrocknet wird. Dasselbe löst sich in Wasser mit prächtig grüner Farbe; aus dieser Lösung fallen Alkalien es als schmutziggrüne, etwas gallertartige Masse, welche rasch an der Luft oxydirt wird. Die braunen Trioxydlösungen, welche bei der Reduction von Vanadinsäurelösungen manchmal erhalten werden, verdanken ihre Farbe dem Vorhandensein von *basischen Trioxydsalzen*. Es läfst sich dies leicht dadurch constatiren, dafs sich das gefällte, grüne, wasserhaltige Trioxyd leicht in der grünen Lösung des Sulfats unter Bildung einer tiefchokoladebraunen Flüssigkeit auflöst, die beim Abdampfen eine grünlich scheinende amorphe Masse hinterläfst, welche sich wieder in Wasser mit brauner Farbe löst. Andererseits wird die braune Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure wieder grün. Obige Reductionsmethode läfst sich auch für andere niedere Oxyde des Vanadins gebrauchen. Bei weiter fortgesetzter Reduction wird eine lavendelfarbige Lösung von *Vanadindioxyd* erhalten, aus welcher durch Basen gallertiges, tief purpurrothes *Vanadindihydroxyd* gefällt wird.

Derselbe<sup>1)</sup> hat durch Vermischen von *Hypovanadinsulfat* mit einem alkalischen *Metavanadat* und etwas Natronlauge gut

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 30; Ann. Chem. 232, 359.

krystallisirbare Salze von violetter oder tiefgrüner Farbe erhalten, welche wechselnde Mengen der beiden Oxyde  $V_2O_4$  und  $V_2O_5$  enthalten. *Lösliches Natriumsalz*,  $2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 2Na_2O \cdot 13H_2O$ . 12 g Vanadinpentoxyd werden mit einem Ueberschuss gesättigten Schwefeldioxyds übergossen, und wird das Gemisch unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zum Kochen erhitzt. Die erhaltene tiefblaue Lösung wird nach Verjagen des Schwefeldioxyds mit einer heißen Lösung von 6 g Vanadinpentoxyd in überschüssiger Natronlauge gemischt, mit noch mehr Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, nach einigem Stehen mit Essigsäure wieder angesäuert, filtrirt und die Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt, worauf das Vanadinsalz in schwarzen glänzenden Krystallen ausfällt. Dieselben werden zuerst mit Natriumacetatlösung, dann mit Alkohol gewaschen. Sie bestehen aus Tafeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate von kurzen hexagonalen Säulen erweisen (der Winkel zwischen Pyramidenfläche und Prisma beträgt  $133^\circ 45'$ ), leicht in Wasser mit schwarzgrüner Farbe, und nicht löslich in starken Salzlösungen, besonders in Acetaten, sind. Beim Kochen mit Kalium- und Ammoniumacetat bilden sich violette unlösliche Salze dieser Metalle. *Lösliches Kaliumsalz*,  $2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 2K_2O \cdot 6H_2O$ . 20 g Pentoxyd wurden mit Schwefeldioxyd reducirt, mit einer Lösung von 10 g Pentoxyd in Kalilauge gemischt, noch mehr Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugefügt, zum Kochen erhitzt, filtrirt, eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumacetat hinzugesetzt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen schieden sich kleine Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als ein Gemenge von dunkelvioletten Octaëdern mit dunkelgrünen, vierseitigen Krystallen sich erwiesen. In heißem Wasser lösten sich die letzteren auf, während die dunkelvioletten ungelöst zurückblieben. Das dunkelgrüne Filtrat wurde wieder mit Kaliumacetat gefällt und bis zum Wiederauflösen erwärmt, worauf sich beim Erkalten schöne grünschwärze Krystalle von obiger Zusammensetzung abschieden. *Unlösliches Kaliumsalz*,  $2V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 5K_2O \cdot H_2O$ . Das oben erwähnte dunkelviolette Salz kann leicht aus den Mutterlaugen des schon beschriebenen



Natriumsalzes erhalten werden, wenn man die dunkelgrüne Lösung mit Kaliumacetat gehörig kocht, wobei sich bald kleine metallglänzende Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. *Lösliches Ammoniumsalz*,  $2V_2O_4 \cdot 2V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot 14H_2O$ , bildet sich, wenn man Vanadinpentoxyd in kochendem Ammoniak löst,  $\frac{2}{3}$  davon reducirt, mit dem unveränderten letzten Drittel wieder mischt, die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch macht, sowie ohne zu kochen mit Essigsäure ansäuert und mit Alkohol versetzt, wobei sich das Salz als ein grünschwärzer krystallinischer Niederschlag, der sehr unbeständig ist, abscheidet. *Unlösliches Ammoniumsalz*,  $2V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 6H_2O$ . Dieses Salz bildet sich leicht aus dem vorhergehenden, wenn man zu der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung Chlorammonium setzt und eine Zeit lang gelinde erhitzt. Man erhält dann kleine, dunkelviolette, metallglänzende Krystalle, aus achteckigen Blättchen bestehend. In nahem Zusammenhang zu diesen Salzen steht das bei langem Verweilen des schwarzen Vanadintrioxyds an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser sich bildende hellgrasgrüne Product<sup>1)</sup>,  $V_2O_4 \cdot 2V_2O_5 \cdot 8H_2O$ . Dasselbe löst sich in verdünnter Schwefelsäure und giebt beim Neutralisiren mit Kalilauge das unlösliche Kaliumsalz. Ein anderes *Oxydgemenge*,  $3(V_2O_4 \cdot V_2O_5) \cdot 8H_2O$ , wird durch gelindes Erhitzen des unlöslichen Ammoniumsalzes erhalten. Dasselbe nimmt Wasser aus der Luft auf und zeigt dann obige Zusammensetzung. Das gleiche *Oxyd*,  $V_4O_9$ , erhält man durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer heiß gesättigten Lösung von Ammoniummetavanadat und nachherigem Behandeln mit Schwefeldioxyd, bis die Lösung grün geworden ist.

A. Ditte<sup>2)</sup> hat in Fortsetzung Seiner<sup>3)</sup> Versuche über das Vanadium eine Reihe von Verbindungen der *Vanadinsäure* mit anorganischen Säuren beschrieben. *Vanadinschwefelsäure*,  $V_2O_5 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2O$ . Vanadinpentoxyd löst sich in heißer concentrirter Schwefelsäure zu einer dunkelbraunen klaren Flüssigkeit. Es

<sup>1)</sup> Vergl. Roscoe, JB. f. 1867, 242. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 757. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 557 u. ff.



ist dies eine übersättigte Lösung, aus welcher sich beim Reiben der Gefäßwände kleine citronengelbe Krystalle abscheiden, die sich rasch vermehren, so daß bald das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle ziehen begierig Wasser an; ihre Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist hellgrün; sie läßt sich als eine einfache Lösung der Vanadinsäure in Schwefelsäure betrachten, denn beim Kochen trübt sie sich und es scheiden sich die rothen Flocken der löslichen Vanadinsäure ab; setzt man Salpetersäure hinzu, so erhält man eine gelbe Lösung, welche die zweite Modification der Vanadinsäure enthält. Die grüne Lösung zersetzt sich nicht mehr beim Erwärmen, wenn man ihr eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt hat. Beim Eindampfen wird sie dunkler, dann röthlichbraun und zuletzt tief rothbraun, und in diesem Zustande scheiden sich noch in der Wärme schöne orangerothe Krystalle ab, welche die gleiche Zusammensetzung wie die obigen haben und beim Zerreiben ein citrongelbes Krystallpulver geben. *Vanadinphosphorsäure*,  $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 14H_2O$ . Erhitzt man geschmolzene Vanadinsäure mit einer concentrirten Phosphorsäurelösung, so wandelt sie sich bald in gelbliche Krystallblättchen um, welche in der concentrirten Säure sehr wenig löslich sind, dagegen sich leicht in Wasser, das nur wenig Phosphorsäure enthält, lösen. Die so erhaltene gelbe, etwas röthliche Lösung setzt beim Erkalten schöne goldgelbe Blättchen der obigen Verbindung ab. Beim Erhitzen verändern diese Krystalle ihr Aussehen nicht, verlieren aber bis auf 4 Mol. alles Wasser. Wenn die Phosphorsäurelösung concentrirter ist, sind die Blättchen grüngelb gefärbt. Man erhält diese leicht, wenn man die rothe Vanadinsäure mit einer Phosphorsäure mittlerer Concentration in Berührung bringt. Nach einigen Stunden in der Kälte, fast augenblicklich beim Erwärmen, wandelt sich die Vanadinsäure in schöne, glänzende, grüngelbe Blättchen um, welche, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung  $2V_2O_5 \cdot 3P_2O_5 \cdot 9H_2O$  besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur enthalten sie viel mehr Wasser. — *Vanadinarsensäure*. Eine concentrirte und heiße Arsensäurelösung in eine concentrirte Lösung rother Vanadinsäure gegossen,

fällt dieselbe in Flocken, welche sich in einem Ueberschuß der Arsensäure wieder lösen. Man erhält auf die Art eine hellgelbe Lösung, die sich dunkler färbt und roth wird, wenn man Vanadinsäure hinzufügt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glänzende, gelbe Krystalle,  $V_2O_5 \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$ , ab. Behandelt man wasserfreie Vanadinsäure mit einer concentrirten und heißen Arsensäurelösung, so wandelt sie sich in Krystallblättchen um, welche sehr wenig löslich in der concentrirten Flüssigkeit sind, aber auf Zusatz von Wasser sich lösen. Die so erhaltene Lösung ist granatroth; heiß gesättigt scheidet sie schöne Krystalle ab, welche ganz den vorhergehenden gleichen, aber nur 14 Mol.  $H_2O$  enthalten. — *Vanadinjodsäure*,  $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$ , bildet sich beim Erhitzen der Vanadinsäure mit einer concentrirten Jodsäurelösung in perlmutterglänzenden schillernden Blättchen, welche bei  $150^\circ$  4 Mol. Wasser verlieren und dann lebhaft roth werden. Stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Entwicklung von Sauerstoff und Joddämpfen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhält man beim Concentriren goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung  $2V_2O_5 \cdot 3J_2O_5 \cdot 18H_2O$ . Eine Verbindung der *Vanadinsäure mit Molybdänsäure* erhält man, wenn man ein Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, das einen Ueberschuß an Salpetersäure enthält, kocht. Es bildet sich zunächst ein röthlicher, nicht krystallisirter Niederschlag, welcher, mit einer großen Menge Salpetersäure gekocht, sich nach und nach in feine, durchsichtige, orangerothe Nadeln,  $V_2O_5 \cdot 8MO_3 \cdot 5H_2O$ , verwandelt. Die *Vanadinmolybdänsäure* löst sich nur wenig in kochender Salpetersäure und noch weniger in Wasser.

Derselbe<sup>1)</sup> machte auch einige Angaben über die *Ammoniumvanadate*. Das *normale Salz*,  $NH_4VO_3$ , bildet sich immer, wenn Vanadinsäure mit überschüssigem Ammoniak in Berührung ist. Es ist durch seine Unlöslichkeit in gesättigter Salmiaklösung charakterisirt. Kaltes Wasser löst nur 10 g per Liter, kochendes 63 g, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Die zuerst

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 918.

gelbe Lösung färbt sich bei verlängertem Kochen zunächst orangegelb und trübt sich nach einigen Stunden, indem die Blättchen des *Trivanadats* sich absetzen. Eine heisse Lösung dieses Ammoniumvanadats muß daher einen Ueberschuß von Ammoniak enthalten, wenn sie farblos sein soll; dieselbe setzt dann beim Erkalten farblose, glänzende, stark lichtbrechende, aus sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten, langen und spitzen Pyramiden bestehende Krystalle ab. Beim gelinden Erhitzen verlieren sie Ammoniak und färben sich braun. *Ammoniumsesquivanadat*,  $3 V_2O_5 \cdot 2 (NH_4)_2O$ , bildet sich, wenn man Vanadinsäure auf eine gesättigte Lösung von neutralem Ammoniumoxalat einwirken läßt. Die erhaltene orangerothe Lösung setzt neben hellgelben Krystallen eines Oxalovanadats rubinrothe durchsichtige Krystalle ab, deren Form sich von einem klinorhombischen Prisma ableitet. Diese Krystalle sind selbst in kaltem Wasser leicht löslich. Sie bilden zerrieben ein orangeroths Pulver, das bei gelindem Erwärmen unter Verlust von Wasser dunkelroth wird; unterhalb des Schmelzpunktes der Vanadinsäure verlieren sie alles Ammoniak. Je nach der Temperatur, bei welcher sie sich abscheiden, enthalten die Krystalle 4 oder 6 Mol. Wasser. *Ammoniumdivanadat*,  $2 V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot 3 H_2O$ , erhält man, wenn man die kochend gesättigte Lösung des neutralen Vanadats mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und die granatrothe Lösung im Vacuum verdampft. Es bilden sich grofse granatrothe Krystalle mit goldigem Reflex, welche oft als sechsseitige Tafeln erscheinen, deren Grundform aber ein schiefrhombisches Prisma ist. Sie geben ein gelbes Pulver, das beim gelinden Erwärmen Wasser verliert und roth wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht alles Ammoniak. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und giebt eine rothe Lösung, die sehr wenig beständig ist, und nach kurzer Zeit gelbe Blättchen des Trivanadats abscheidet. *Gelbes Ammoniumtrivanadat*,  $3 V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O$ . Dieses Salz bildet sich immer, wenn man eine Lösung des neutralen Vanadats längere Zeit kocht, oder die des Divanadats erwärmt. Es bildet kleine, dünne, durchsichtige, gelbe, achteckige Plättchen, indem die rechten Winkel durch Facetten abgeschnitten

sind, ist wenig löslich in kaltem und heissem Wasser; die kochende Lösung enthält nur 1,5 g im Liter. Beim gelinden Erwärmen wird es zinnoberroth ohne Gewichtsverlust, beim Glühen zersetzt es sich vollständig. Dieses Salz ist das beständigste von allen sauren Vanadaten, und tritt deshalb unter den verschiedensten Umständen auf. Am raschesten bildet es sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Ammoniumvanadat. Man braucht nur die Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Essigsäure zu versetzen und die rothe Lösung zu erwärmen, damit sich sofort die gelben Blättchen des Trivanadats abscheiden. *Rothes Ammoniumtrivanadat*,  $3 V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot 5 H_2O$ . Giesst man einige Tropfen Essigsäure in eine kalte und gesättigte Lösung des neutralen Vanadats, so entsteht ein rother Niederschlag, der sich in mehr Essigsäure zu einer granatrothen Flüssigkeit auflöst. Diese giebt beim Verdampfen im trockenen Vacuum sehr kleine, dunkelrothe, undurchsichtige Krystalle, welche sehr wenig löslich in Wasser sind, und sich daher durch Waschen leicht rein erhalten lassen.

Derselbe <sup>1)</sup> hat auch die Einwirkung der *Vanadinsäure auf einige Ammonsalze* näher untersucht. Eine heisse Lösung von *Ammoniumphosphat* löst eine grosse Menge Vanadinsäure auf, und giebt damit eine tief dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden dunkelgranatrothe Krystalle (Octaëder mit abgestumpften Ecken oder manchmal rhomboidale Blättchen von nahezu 90°) absetzt, die leicht in Wasser mit dunkelrother Farbe sich lösen. Ammoniak färbt diese Lösung gelb, dann farblos, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist. Beim gelinden Erhitzen verlieren die Krystalle: *vanadinphosphors. Ammon*,  $4 V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 16 H_2O$ , Wasser, ohne ihr Aussehen zu ändern; bei höherer Temperatur entwickelt sich Ammoniak. Die Mutterlauge wird beim Eindampfen durch Kochen gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder ihre rothe Farbe an. Nach einiger Zeit treten jedoch gelbe Blättchen auf, die sich immer mehr vermehren und schliesslich die ganze Flüssigkeit anfüllen. Es sind

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1019, 1105.

kleine, gelbgrünliche, sechsseitige Prismen, leicht löslich mit orangerother Farbe in kaltem Wasser. Die Lösung wird gelb, dann farblos auf Zusatz von Ammoniak; schwach erhitzt verlieren sie Wasser, stärker erhitzt blähen sie sich auf und es entweicht Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist  $2 V_2O_5 \cdot 4 P_2O_5 \cdot 5 (NH_4)_2O \cdot 24 H_2O$ . Eine dritte analoge Verbindung erhält man beim Auflösen des gelben Ammoniumtrivanadats in einer heißen Lösung von Ammoniumphosphat. Die klare grünlichgelbe Lösung krystallisirt selbst nicht bei starker Concentration. Sowie man aber einige feste Partikelchen, die sich immer an den Wänden abscheiden, in die Flüssigkeit fallen läßt, scheiden sich glänzende citrongelbe Blättchen aus, welche leicht löslich in Wasser sind und die Zusammensetzung  $3 V_2O_5 \cdot 2 P_2O_5 \cdot 5 (NH_4)_2O \cdot 24 H_2O$  besitzen. Analoge Verbindungen der Vanadinsäure erhält man beim Auflösen derselben in einer Lösung von *arsensaurem Ammoniak* [citronengelbe glänzende Blättchen,  $2 V_2O_5 \cdot 4 As_2O_3 \cdot 5 (NH_4)_2O \cdot 18 H_2O$ ], *molybdänsaurem Ammoniak* [weiße seideglänzende Nadeln,  $2 V_2O_5 \cdot 4 MoO_3 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 9 H_2O$ ], *wolframsaurem Ammoniak* [glänzende, dunkelrothe Octaëder,  $V_2O_5 \cdot 5 WO_3 \cdot 2 (NH_4)_2O \cdot 10 H_2O$ ]; *saurem jodsaurem Ammoniak* [kleine, durchsichtige, abgeplattete, kurze, schwach orangegelbe Prismen,  $2 V_2O_5 \cdot 5 J_2O_5 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 20 H_2O$ ]; sowie *oxalsaurem Ammon* [große, hellgelbe, schiefrrhombische Krystalle,  $3 V_2O_5 \cdot 8 C_2O_4H_2 \cdot 8 (NH_4)_2O \cdot 12 H_2O$ , welche sich neben den rothen Krystallen des Ammoniumsesequivanadats (s. o.) abscheiden]. Verschieden davon verhält sich die Vanadinsäure gegen andere Ammonsalze. Eine Lösung von *Ammoniumsulfat* führt die rothe lösliche Vanadinsäure in die gelben Blättchen des *Ammoniumtrivanadats* über. *Ammoniumchromat* löst gegen  $60^\circ$  ziemlich viel Vanadinsäure. Die rothe Lösung giebt, im Vacuum verdampft, kleine Krystalle,  $V_2O_5 \cdot 2 CrO_3 \cdot 2 (NH_4)_2O \cdot 7 H_2O$ . Dampft man jedoch die Lösung kochend ein, so bilden sich die gelben Krystalle des Ammoniumtrivanadats. Neutrales *Ammoniumjodat* verwandelt die Vanadinsäure langsam in die Krystalle des Trivanadats. Gleichzeitig bildet sich Ammoniumdijodat, welches das oben angeführte Doppelsalz geben kann. *Ammoniumborat* giebt gleichfalls Trivanadat, und wenn man die Wirkung

der Vanadinsäure erschöpft, so enthält das Filtrat nur wenig Vanadin, dagegen scheiden sich die Krystalle von reiner Borsäure ab. *Ammoniumacetat* giebt gleichfalls Trivanadat und saures Acetat. Mit *Ammoniumvanadat* gewinnt man auf Zusatz von Vanadinsäure in der Kälte eine rothe Lösung des *Divanadats*; über 70° wird die Lösung gelb und man erhält die Blättchen des *Trivanadats*. Eine dritte Gruppe von Ammoniumsalzen löste die Vanadinsäure gar nicht auf, sondern wandelte dieselbe in die in Wasser wenig lösliche Modification um. Hierher gehört das *Ammoniumnitrat*, und *Ammoniumperchlorat*. Das *Chlorammonium* greift die Vanadinsäure beim Kochen etwas an und giebt einige Blättchen des Trivanadats. Es ist dies jedoch nur die Folge der Dissociation des Salmiaks. Das Ammoniak vereinigt sich mit der Vanadinsäure, während die Salzsäure die Vanadinsäure ein wenig reducirt. Das *Ammoniumcarbonat* verhält sich auf besondere Weise. In der Kälte entwickelt die Vanadinsäure daraus Kohlensäure und giebt, wenn im Ueberschuß, Ammoniumdivanadat. Neutrales Vanadat entsteht nur bei überschüssigem Carbonat.

Derselbe<sup>1)</sup> hat auch die Einwirkung der *Wasserstoffsäuren gegen Vanadinsäure* näher untersucht. Gießt man *Jodwasserstoffsäure* in eine heiße Lösung der rothen Vanadinsäure, so entsteht sofort ein dunkelgrüner Niederschlag und es wird eine gewisse Menge Jod in Freiheit gesetzt. Ist die Jodwasserstoffsäure im Ueberschuß, so verschwindet der grüne Niederschlag ganz beim Kochen; die Flüssigkeit bleibt durch das aufgelöste Jod stark gefärbt und wenn man sie in diesem Zustande eindampft, so ist das ausgeschiedene Product mit Jodkrystallen vermischt, von denen es nicht getrennt werden kann. Behandelt man jedoch zuvor die Lösung mit Silberpulver und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser, so erhält man eine grünlichblaue Flüssigkeit, die beim Verdampfen im Vacuum dunkelbraun wird und schließlic eine strahlige, fast schwarze zerfließliche Masse von der Zusammensetzung  $2V_2O_5J_2 \cdot 6HJ \cdot 20H_2O$  absetzt. Läßt man dieselbe einige Tage im Exsiccator stehen, so verlieren sie Jod-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1310.

wasserstoffsäure, rauchen nicht mehr an der Luft und entsprechen jetzt der Formel  $V_2O_3J_2 \cdot 2HJ \cdot 8H_2O$ . Die so erhaltenen Verbindungen leiten sich von dem Vanadintetroxyd,  $V_2O_4$ , ab. Behandelt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann und beim Auflösen in kochendem Wasser und Verdunsten lassen kleine grüne Kryställchen von *untervanadinsaurem Ammoniak*,  $V_2O_4 \cdot 2(NH_4)_2O$ , bildet. Die Lösung oxydirt sich übrigens nach und nach an der Luft und wird farblos, indem sie in das neutrale Ammoniumvanadat übergeht. — *Bromwasserstoffsäure* fällt aus einer Lösung der rothen *Vanadinsäure* grünlichgelbe Flocken der wenig löslichen Modification. Dieselben lösen sich bei gelindem Erwärmen zu einer braunen Lösung, die freies Brom enthält, welches sich beim Kochen verflüchtigt. Es bleibt eine grünlichblaue Flüssigkeit zurück, die beim Verdampfen im Vacuum neben Kalistücken dunkelgrüne, sehr zerfließliche Krystalle,  $V_2O_3Br_2 \cdot 2HBr \cdot 7H_2O$ , absetzt, deren Lösung sich gegen Ammoniak wie die der Jodwasserstoffverbindung verhält. — *Chlorwasserstoffsäure* scheidet auch zuerst den gelben Niederschlag der wenig löslichen Modification der *Vanadinsäure* ab. Beim Kochen löst sich dieselbe nach und nach unter Entwicklung von Chlor. Im Vacuum verdampft, färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun und trocknet, wenn wenig *Vanadinsäure* angewendet wurde, zu einem beinahe schwarzen Firniss ein. Bei mehr *Vanadinsäure* erhält man wenig ausgebildete Krystalle,  $V_2O_3Cl_2 \cdot 4H_2O$ , die eine grüne Lösung geben.

Wie Er<sup>1)</sup> weiter nachwies, verhalten sich auch die *Alkalisalze dieser Säuren* reducirend gegenüber der *Vanadinsäure*. Mischt man die heißen Lösungen der rothen *Vanadinsäure* und *Jodkalium*, so erhält man eine rothe, jodhaltige Flüssigkeit und einen grünen, krystallinisch schillernden Niederschlag  $2V_2O_4 \cdot K_2O \cdot H_2O$ . Die überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung verändert sich nicht beim Kochen. Nach starker Concentration erhält man beim Erkalten kleine, hellgelbe Kry-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 55.



stalle eines *Kaliumvanadats*,  $V_2O_5 \cdot 2K_2O$ . Schmilzt man unter Ausschluss von Wasser die Vanadinsäure mit überschüssigem Jodkalium in einem geschlossenen Porcellantiegel zusammen, so entweichen reichliche Joddämpfe und es hinterbleibt eine schwarze glänzende Masse, die mit lauem Wasser behandelt eine gelbrothe Lösung giebt und eine dunkelgrüne, krystallisirte Masse zurücklässt, welche aus dem wasserfreien *Hypovanadat*,  $2V_2O_4 \cdot K_2O$ , besteht. Die rothe Lösung scheidet beim Eindampfen Krystalle des *Kaliumvanadats*,  $KVO_3 \cdot 3H_2O$ , ab. — *Bromkaliumlösung* wandelt die rothe lösliche Vanadinsäure nur in die weniger lösliche Modification um. Beim Schmelzen eines Gemisches der beiden bemerkt man jedoch das Auftreten von Bromdämpfen und beim Auslaugen der Schmelze erhält man wieder die unlöslichen glänzenden Blättchen des Hypovanadats, während die Lösung beim Eindampfen Krystalle des Kaliumvanadats absetzt. — *Chlorkalium* wirkt auch beim Schmelzen äusserst langsam auf die Vanadinsäure ein. Der grösste Theil derselben bleibt unverändert, doch lässt sich die Bildung einer kleinen Menge des Hypovanadats constatiren. — *Cyankalium* wirkt dagegen noch energischer reducirend als Jodkalium ein. Bringt man ein wenig der löslichen Vanadinsäure zu einer kochenden Lösung von reinem Cyankalium, so löst sie sich zuerst farblos auf und es entwickelt sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure. Führt man mit dem Zusatz der Vanadinsäure fort, bis alles Cyankalium zerstört ist, so erhält man eine rothe Lösung, die bei der Concentration rothe Krystalle des Kaliumvanadats liefert, während auf dem Filter eine grüne Masse zurückbleibt, die noch unverändert Säure einschliesst. Durch Auflösen derselben in Cyankaliumlösung gewinnt man beim Eindampfen die dunkelgrünen Krystalle des Hypovanadats. Bei überschüssigem Cyankalium geht die Reduction noch etwas weiter und man erhält stets eine gewisse Menge von *Vanadintrioxyd*,  $V_2O_3$ . Das letztere Oxyd entsteht ausschliesslich, wenn man die Vanadinsäure mit überschüssigem Cyankalium zusammenschmilzt. Die geschmolzene Masse lässt beim Behandeln mit Wasser eine krystallinische dunkelgrüne Substanz zurück, welche schon in der Kälte von



Salpetersäure angegriffen wird. — Die *Haloidsalze des Natriums* und *Ammoniums* verhalten sich in ganz analoger Weise.

O. Manasse<sup>1)</sup> hat die *Vanadate der Erdalkalien* genauer untersucht. *Baryumsalze*. Das *normale Salz*,  $\text{Ba V}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wird beim Fälln des normalen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als ein gelblichweißes Pulver neben schönen, orangerothern Krystallen gewonnen. Es entsteht reichlicher aus concentrirter als aus verdünnter Lösung des zweifach vanadinsauren Kaliums mit Chlorbaryum in der Kälte. Das  $\frac{5}{3}$  saure Salz,  $\text{Ba}_3\text{V}_{30}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Fällung von zweifach vanadinsaurem Kalium mit löslichen Baryumsalzen erhalten. Der anfangs amorphe, käseartige, rothgelbe Niederschlag verwandelt sich nach kurzer Zeit, manchmal unter Abscheidung eines aus *Baryummetavanadat* bestehenden weißlichgelben Pulvers, in schöne rothgelbe Krystalle. Wird die Fällung in sehr verdünnten Lösungen vorgenommen, so dauert der Uebergang aus dem voluminösen in den krystallinischen Zustand mitunter tagelang. Eine ungefähre Löslichkeitsbestimmung in Wasser ergab das Verhältniss 1:5000. In prachtvollen, rothen, prismatischen Krystallen erhält man das Salz, sobald gleiche Aequivalente Kaliumdivanadat und Chlorbaryum in mäßiger Verdünnung mit einem grossen Ueberschufs von Essigsäure (spec. Gewicht 1,065) versetzt werden. Das *Drittel- oder Orthovanadat*,  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht erhalten werden, da es sich sofort in *Pyrovanadat*,  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , und Baryumhydroxyd zersetzt. — *Strontiumsalze*. Beschrieben wurden das *normale Salz*,  $\text{Sr V}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das  $\frac{4}{3}$  saure Salz,  $\text{Sr}_3\text{V}_8\text{O}_{23} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , das  $\frac{7}{4}$  saure Salz,  $\text{Sr}_4\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und das *vierfach saure Salz*,  $\text{Sr V}_8\text{O}_{21} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Läßt man Kaliumdivanadat und Chlorstrontium nicht aus verdünnten Lösungen krystallisiren, so bilden sich Doppelverbindungen von saurem Strontium- und Kaliumsalz. Er erhielt derart ein  $\frac{7}{4}$  vanadinsaures Strontium-Kalium in drei Modificationen:  $\alpha$ -Salz,  $\text{K}_8\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 20\text{H}_2\text{O} + 3(\text{Sr}_4\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 20\text{H}_2\text{O})$ ;  $\beta$ -Salz,  $\text{K}_8\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 30\text{H}_2\text{O} + 3(\text{Sr}_4\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 30\text{H}_2\text{O})$ ;  $\gamma$ -Salz,  $\text{K}_8\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}_4\text{V}_{14}\text{O}_{39} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; ferner  $\frac{5}{2}$  saures

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 773. Ausz. aus Inauguraldissert. Berlin, Juli 1886.

*vanadinsaures Kalium*,  $K_4 V_{10} O_{27} \cdot 12 H_2 O$ . — *Calciumsalze*. Das *normale Salz*,  $Ca V_2 O_6 \cdot 4 H_2 O$ , erhält man aus normalem Kaliumvanadat und Chlorcalcium durch freiwillige Verdunstung der Lösung. Das  $\frac{4}{3}$  *saure Salz*,  $Ca_3 V_8 O_{23} \cdot 15 H_2 O$ , wird aus gleichen Aequivalenten Kaliumdivanadat und Chlorcalcium mit einem Ueberschuß von Essigsäure gewonnen. Das *zweifachsaure Salz*,  $Ca V_4 O_{11} \cdot 6 H_2 O$ , entsteht bei freiwilliger Verdunstung gleicher Aequivalente von Kaliumdivanadat mit Chlorcalcium aus ziemlich concentrirter Lösung als schön rothe Krystallkruste.  $\frac{7}{3}$  *saures Salz*,  $Ca_3 V_{14} O_{38} \cdot 7 H_2 O$ , scheidet sich beim Umkrystallisiren des  $\frac{8}{3}$  *sauren Salzes*,  $Ca_3 V_{16} O_{43} \cdot 26 H_2 O$ , in heißem Wasser aus. Das *zweifach vanadinsaure Calcium-Kalium*,  $Ca V_4 O_{11} \cdot 4 K_2 V_4 O_{11} \cdot 22 H_2 O$ , wurde aus der Mutterlauge des  $\frac{8}{3}$  *sauren Salzes* beim Eindampfen mit etwas Essigsäure gewonnen. — *Magnesiumsalze*. Das *normale Salz*,  $Mg V_2 O_6 \cdot 6 H_2 O$ , entsteht beim Kochen von fein gepulverter Vanadinsäure mit einem Ueberschuß von Magnesia alba; das *anderthalbfach saure Salz*,  $2 (Mg_2 V_6 O_{17}) \cdot 19 H_2 O$ , und das  $\frac{5}{3}$  *vanadinsaure Magnesium*,  $Mg_3 V_{10} O_{28} \cdot 28 H_2 O$ , wurden ebenfalls dargestellt. Bei der Darstellung der sauren Salze ist man auf die Anwendung der Essigsäure beschränkt, da Mineralsäuren sofortige Zersetzung hervorrufen. Uebergießt man das normale oder saure Baryumvanadat mit wenigen Tropfen Salpetersäure, so erhält man *Vanadinsäurehydrat*,  $H_2 V_2 O_6$ , welches eine größere Löslichkeit besitzt, als die gepulverte krystallisirte Vanadinsäure. Reiner wird dieselbe aus den Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalzen gewonnen. Schwefelsäure verhält sich ähnlich; Salzsäure kann wegen ihrer reducirenden Wirkung nicht angewandt werden. *Vanadinsaures Vanadinoxyd* hat Er durch Auflösen oxydhaltiger Vanadinsäure in Kalilauge als dunkelblaues, fast schwarzes Pulver von metallischem Glanze erhalten. Man kann die Verbindung betrachten als ein Gemisch von  $V_2 O_5 + 3 V_2 O_4$ , oder von  $V_4 O_9 + 2 V_2 O_4$ .

Berthelot<sup>1)</sup> hat Seine Beobachtungen über die *Verdampfung des Schwefels*<sup>2)</sup> und *Quecksilbers*<sup>3)</sup> auch an anderer Stelle veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 571; Bull. soc. chim. [2] 45, 114. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 382. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 564.

T. Ihmori<sup>1)</sup> hat die Aufnahme von *Quecksilberdampf durch Platinmohr* nachgewiesen, und dieselbe dazu benutzt, um eine untere Grenze für den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen.

Marc. Langlois<sup>2)</sup> hat die physikalischen Eigenschaften des *Quecksilbers* bestimmt und dieselben im Einklang mit der Hypothese von der Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls gefunden. Die *Verdampfungswärme* berechnet sich unter Zugrundelegung dieser Hypothese zu 80 cal., der directe Versuch gab 77 cal. Die spec. Wärme des flüssigen Quecksilbers berechnet sich zu 0,03288, der Versuch giebt 0,033 cal. Die Zusammendrückbarkeit des flüssigen Quecksilbers ergibt sich für den Druck einer Atmosphäre zu 0,000001894, d. h. um diesen Werth vermindert sich das Volum bei Erhöhung des Drucks um eine Atmosphäre. Die Schmelzwärme des Quecksilbers ergibt sich aus der beim Erstarren eintretenden Contraction, bzw. aus der bei dieser Umwandlung geleisteten Arbeit, zu 2,836 cal.

W. E. Ayrton und J. Perry<sup>3)</sup> haben die *Ausdehnung des Quecksilbers* zwischen 0° und — 39° bestimmt, und dieselbe proportional der Temperatur verlaufend gefunden. Ein kritischer Punkt wie beim Wasser ist daher beim Quecksilber in der Nähe seines Gefrierpunktes nicht vorhanden. Wenn das Quecksilber gefriert, so zieht es sich noch weiter zusammen, wie es schon von der Vega-Expedition beim Gefrieren der Quecksilberthermometer beobachtet wurde.

Dieselben<sup>4)</sup> haben bei der *Amalgamation von Metallen* eine beträchtliche Ausdehnung wahrgenommen. Beim Amalgamiren der einen Seite einer *Messingstange* von ca.  $\frac{3}{4}$  Zoll Dicke und 1 Fuß Länge beobachteten Sie, daß die Stange sich stark krümmte und die amalgamirte Seite convex wurde, gerade wie wenn die eine Seite eines Papierstreifens naß gemacht wird. Beim Hämmern der Stange, um sie wieder auszustrecken, wurde die Krümmung im Gegentheil noch stärker. Sie sind der Ansicht, daß

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [2] 28, 81. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1009. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 325. — <sup>4)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 327.

diese durch Amalgamation verursachte Ausdehnung eine wichtige Ursache bei der Darstellung des japanesischen *Zauberspiegels* sein kann, dessen reflectirende Oberfläche mit Quecksilberamalgam polirt wird.

Nach G. Harrison<sup>1)</sup> enthält das gewöhnlich verwendete *Spiegelamalgam* 83,78 Proc. Zinn und 16,60 Proc. Quecksilber, was nahezu mit der Formel  $\text{Hg}_2\text{Sn}_{17}$  übereinstimmt.

G. B. Bird<sup>2)</sup> hat durch Fällern einer alkoholischen *Mercuronitrat*lösung mit einer alkoholischen Kalihydratlösung, welche bis auf  $-42^\circ$  abgekühlt waren, einen hellgelben Niederschlag erhalten, der nach zweistündigem Stehen, nachdem unterdessen die Temperatur auf  $-23^\circ$  gestiegen war, sich abgesetzt hatte und ein wenig dunkler geworden war. Nach vier Stunden (Temperatur  $-18^\circ$ ) besaß der Niederschlag eine schmutziggelbe Farbe, nach sechs Stunden (Temperatur  $-10^\circ$ ) war die Farbe noch dunkler und mehr grün geworden, und beim Auflösen in Salpetersäure zeigte sich das Vorhandensein von Quecksilberoxydsalz. Er schließt aus der Färbung der Niederschläge, daß der hellgelb gefärbte Niederschlag ein *Quecksilberoxydulhydrat* sei, das sich aber leicht in wasserfreies Oxydul und Wasser, bzw. in Quecksilberoxyd, Quecksilber und Wasser zerlege.

J. Schröder<sup>3)</sup> hat die *specifischen Gewichte des Quecksilbersublimats in Wasser und in Alkohol* bestimmt.

#### Wässrige Lösung:

Gehalt in Procent	4,72	3,75	2,42	1,22
0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
10°	1,04033	1,03022	1,02018	1,00990
20°	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
30°	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 430. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 826. — <sup>3)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 161; Ausz. aus Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1886, 18.

## Alkoholische Lösung:

Gehalt in Procent	0°	10°	20°	30°
0	0,83135	0,82286	0,81435	0,80594
1,22	0,8397	0,8312	0,8228	0,8141
2,38	0,8484	0,8399	0,8314	0,8227
4,42	0,8635	0,8549	0,8463	0,8375
8,56	0,8966	0,8877	0,8789	0,8698
12,43	0,9306	0,9213	0,9119	0,9024
15,91	0,9629	0,9523	0,9425	0,9329
19,32	0,9951	0,9852	0,9753	0,9652
22,46	1,0285	1,0184	1,0083	0,9982

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu<sup>1)</sup> haben die *Sulfite des Quecksilbers* eingehend untersucht. Das von St. Gilles<sup>2)</sup> beschriebene *normale Mercurisulfit* kann im isolirten Zustande nicht existiren. Fällt man normales salpetersaures Quecksilberoxyd mit einer Lösung von normalem Natriumsulfit, so wird zunächst *Mercurioxysulfit*,  $\text{Hg}(-\text{SO}_2 \cdot \text{OHgO})_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in reinem oder nahezu reinem Zustande ausgeschieden, während in der Mutterlauge sich freie Salpetersäure ansammelt, welche bald die weitere Fällung von Oxysulfit verhindert. Der weitere Zusatz von Natriumsulfit verursacht ein momentanes Aufbrausen von Schwefeldioxyd und eine Schwärzung des weissen Niederschlags. Diese Schwärzung verschwindet jedoch bald, wenn der Niederschlag mit der Mutterlauge geschüttelt wird, und wird wieder weiss, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Natriumsulfit hinzugegeben wurde. Dieser weisse Niederschlag besteht aber nicht mehr aus dem Oxysulfit, sondern aus *Mercurio-Mercurisulfit*,  $\text{Hg}(\text{SO}_2\text{O})_2 \cdot \text{Hg}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ersetzt man das Mercurinitrat durch schwefelsaures Quecksilberoxyd, so erhält man das gleiche Resultat; nur wird in diesem Fall das Mercurioxysulfit nicht gefällt, weil es in der überschüssigen Schwefelsäure, die zur Lösung des Mercurisulfats nothwendig ist, gelöst bleibt. Aber die anfangs klare Lösung

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 533. — <sup>2)</sup> JB. f. 1852, 415.

scheidet bald Mercurosulfat ab, wie es bei einer Lösung des Mercurioxysulfits in verdünnter Schwefelsäure der Fall ist. Die Anwendung von Silbersulfid anstatt Natriumsulfid bedingt keinen Unterschied. Natriumsulfid und Quecksilberchlorid geben ebenfalls kein Quecksilberoxydsulfid, indem sich in diesem Fall *Natriumquecksilbersulfid* bildet. Mercuri-Mercurosulfid und Quecksilberchlorid geben neben Quecksilberchlorür eine Lösung, in welcher normales Quecksilbersulfid und Quecksilberchlorid, bezw. eine Doppelverbindung der beiden enthalten zu sein scheint. Es ist diese Reaction der beste Weg, um zu einer Lösung des normalen Sulfits zu gelangen. Die letztere wird jedoch durch Freiwerden von Schwefelsäure sehr bald sauer und es entsteht wieder Mercuri-Mercurisulfid. Silbersulfid und Quecksilberchlorid wirken auch auf einander ein und geben Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Es bildet sich wohl primär Quecksilbersulfid, dieses wird aber in Schwefelsäure und Quecksilberoxydsulfid zerlegt, von dem aus dann die Zersetzung weiter fortschreitet. Gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in einem Ueberschuß wässriger schwefliger Säure auf und giebt eine unlösliche Verbindung, welche aber nicht aus dem normalen Oxydsalz, sondern aus Oxyduloxysalz besteht. Auch die beim Behandeln von Quecksilberoxydnatriumsulfid mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure erhaltene Verbindung besteht aus dem Oxyduloxysalz. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß das Quecksilberoxydsulfid für sich nicht beständig ist, ausgenommen in Verbindung mit anderen Sulfiten, oder mit Quecksilberoxyd oder -chlorid. *Quecksilberoxydnatriumsulfid*,  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist ein verhältnißmäßig beständiges, farbloses, krystallinisches Salz, wenig löslich in Wasser (25 Thle. kalten Wassers), neutral gegen Lackmus. Bei längerem Aufbewahren wird es grau, indem es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und Schwefeldioxyd zerlegt. Mäßig erhitzt, entwickelt es viel schweflige Säure und Wasser. Mit Wasser gekocht, verwandelt es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und schweflige Säure. Gefälltes Quecksilberoxyd ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, beim Erwärmen entsteht graues Quecksilberoxyduloxysulfid und Natriumsulfat. Ueberschüssige

Mercurinitratlösung löst das Natriumquecksilbersulfid und giebt dann rasch einen Niederschlag von Quecksilberoxysulfid. Mercuronitratlösung fällt dagegen Quecksilberoxyduloxydsulfid. Mercurosulfat fällt kein Oxysulfid, wahrscheinlich wegen der Löslichkeit des letzteren in Schwefelsäure; die gemischten Lösungen geben jedoch bald einen Niederschlag von Mercurosulfat. Setzt man dagegen eine stark alkalische Lösung zu einem Ueberschuß einer concentrirten Mercurisulfatlösung, so findet eine Fällung von Oxysulfid statt. Mercurosulfat verhält sich wie das Nitrat. Das *Quecksilbernatriumsulfid* kann erhalten werden durch die Einwirkung von neutralem oder saurem Natriumsulfid auf irgend ein Quecksilbersulfid, oder von Silbernatriumsulfid auf Mercurioxysulfid, oder von Natriumhydroxyd oder Chlornatrium auf irgend ein Quecksilbersulfid, überhaupt durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Quecksilberoxyd, -chlorid, oder ein Sauerstoffsalz des Quecksilbers, sei es in der Form des Oxyduls oder Oxyds. Nur Quecksilbercyanid und -jodid verhalten sich inactiv. Was die Constitution des Natriumquecksilbersulfids anbelangt, so ist Er der Ansicht, daß sie wegen der neutralen Reaction und der Nichtoxydirbarkeit durch Luft, durch die Formel  $\text{Hg}(\text{SO}_3, \text{ONa})_2$ , und nicht durch  $\text{Hg}(\text{OO}_3, \text{SNa})_2$ , ausgedrückt werde. Versuche, das von St. Gilles beschriebene *Diquecksilberoxyd-Natriumsulfid*,  $\text{Hg}_2\text{Na}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat; es scheint daher dieses quecksilberreichere Doppelsalz nicht zu existiren. *Mercurioxysulfid*,  $\text{Hg}(\text{SO}_3, \text{OHgO})_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist ein käsiges oder körniges dichtes Salz, unlöslich in Wasser und sehr unbeständig, indem es sich schon in einigen Stunden in Mercurosulfat umwandelt. Im Vacuum über Schwefelsäure läßt es sich Tage lang zum Theil unverändert aufbewahren. Es ist explosiv und verpufft beim Erhitzen auf  $73^\circ$  oder beim Berühren mit einem heißen Körper, oder auf dem Ambos. Gegenwart von Wasser begünstigt die Zersetzung; beim Kochen mit Wasser bilden sich Mercurosulfat, Mercurioxysulfat, Schwefelsäure und Quecksilber. Löst man es in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure und kocht, so entsteht nur Quecksilber und Schwefelsäure. Kalihydrat verwandelt es in unlösliches Quecksilberoxyd und Mercuri-



kaliumsulfit, das gelöst bleibt. Salzsäure im Ueberschuss führt es in Quecksilberchlorid und schweflige Säure über. Allmählicher Zusatz von Salzsäure verursacht die Umwandlung eines Theiles in Mercuri-Mercurosulfit durch die aus einem anderen Theil in Freiheit gesetzte schweflige Säure. Genügend verdünnte Salpetersäure oder auch Schwefelsäure löst es kaum, aber beschleunigt seine Umwandlung in Mercurosulfat. Etwas concentrirtere Säuren lösen es ohne Freiwerden von Schwefeldioxyd, und wenn sofort Salzsäure hinzugesetzt wird, so werden Quecksilberchlorid und Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge gebildet. Lässt man jedoch die Lösung einige Minuten stehen, so scheidet sich Mercurosulfat aus. Schweflige Säure im Ueberschuss auf einmal zugesetzt, löst es ohne Bildung von Sulfat oder Schwefelsäure. Setzt man jedoch die schweflige Säure allmählich hinzu, so wird zuerst Quecksilberoxyduloxysulfit, dann *Mercurihypomercurosulfit*,  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (S. 476), und zuletzt metallisches Quecksilber gebildet. Natriumsulfit löst es als Quecksilbernatriumsulfit. Bei allmählichem Zusatz bemerkt man auch das Auftreten von schwarzem, flockigem Mercurihypomercurosulfit, welches in metallisches Quecksilber und Natriumquecksilbersulfit zurückverwandelt wird. Silbernatriumsulfit löst das Quecksilberoxysulfit, indem alles Silber als Sulfit gefällt wird. Natriumchlorid bildet Quecksilberoxyd neben Natriumquecksilbersulfit und Natriumquecksilberchlorid, welche in Lösung bleiben. Jodkalium verwandelt es in einen rothen Körper, welcher aus einem Gemenge von Quecksilberjodid, -oxyd und -sulfid besteht. Quecksilberchlorid wirkt langsam unter Bildung von Quecksilberchlorür und Quecksilbersulfat ein. Quecksilberjodid, -oxyd, -nitrat und -sulfat und ebenso Quecksilberoxydulnitrat und -sulfat sind ohne Wirkung. *Quecksilberoxysulfit* wird gebildet durch die Reactionen zwischen Natriumsulfit oder Quecksilbernatriumsulfit und Mercurinitrat oder, wenn die Lösung stark alkalisch gemacht wird, auch mit Mercurisulfat und zwischen Silbersulfit und der Lösung von Mercurinitrat. — Nach Wicke<sup>1)</sup> soll sich bei der Behandlung von Quecksilberchlorid

<sup>1)</sup> JB. f. 1855, 415.



mit saurem Natriumsulfit ein *saures Quecksilbersulfit* (*Mercuri-wasserstoffsulfit*) bilden. Dies ist nicht richtig. Gepulvertes Quecksilberchlorid löst sich in saurem Natriumsulfit auf, und die Lösung setzt bald einen reichlichen krystallinischen Niederschlag ab; dieser besteht aber aus Natriumquecksilbersulfit und nicht aus der von Wicke angenommenen Verbindung. — Die Einwirkung von *schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd* ist früher von Rammelsberg<sup>1)</sup>, St. Gilles<sup>2)</sup> und Vogel<sup>3)</sup> untersucht worden. Alle drei erhielten hierbei einen weissen Körper neben einer Lösung einer anderen Quecksilberverbindung. Rammelsberg hielt den weissen Körper für ein Anhydrosulfit des Quecksilberoxyduls von wechselnder Zusammensetzung. St. Gilles constatirte, dass die Lösung einen Niederschlag aus einem Gemenge von Mercurisulfit und Mercurosulfat bestehend gab, und dass, ehe der Niederschlag sich gebildet hatte, die Lösung weder ein Mercurosalt noch ein Sulfat enthielt. Nach Vogel besteht der Niederschlag aus Mercurosulfat. Alle diese Angaben entsprechen jedoch nicht dem wahren Sachverhalt. Wenn die schweflige Säure nicht viel Schwefelsäure enthält und das Quecksilberoxyd frisch gefällt und in Wasser suspendirt in kleiner Menge mit der schwefligen Säure zusammengebracht wird, erhält man eine klare Lösung. Statt Quecksilberoxyd kann auch das Quecksilberoxysulfit, oder das Mercuri-Mercurosulfit oder Mercuri-Hypomercurosulfid angewandt werden, in beiden letzten Fällen hinterbleibt nur metallisches Quecksilber. Eine solche Lösung verhält sich wie eine von schwefligsaurem Quecksilberoxyd in schwefliger Säure. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass sie saures Mercurisulfit enthält. Diese Lösung ist jedoch sehr unbeständig, und wird durch Wasser entweder in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt, oder diese Zersetzung findet nur theilweise statt, wobei sich Mercuri-Mercurosulfit bildet. Beim Stehen scheidet sie allmählich, beim Erhitzen sofort alles Quecksilber metallisch ab, während die äquivalente Menge Schwefelsäure in Lösung bleibt:  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HOSO}_3\text{H} + \text{HSO}_3\text{H}$ . Die theilweise Zer-

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [1] 67, 405. — <sup>2)</sup> JB. f. 1852, 415. — <sup>3)</sup> Gmelin, Handb. III, 760.

setzung unter Bildung von Mercuri-Mercurosulfit wird entweder durch Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch Zusatz von mehr Quecksilberoxyd oder einer Lösung eines Quecksilbersalzes, am besten Mercurinitrat oder -sulfat, veranlaßt. Es ist bekannt, daß *schweflige Säure auf Quecksilberchlorid* einwirkt, indem es Quecksilberchlorür, Salzsäure und Schwefelsäure bildet. Diese Reaction tritt nicht in der Kälte ein, trotzdem sind die beiden Substanzen nicht indifferent gegen einander. Quecksilberchlorid löst sich viel leichter in schwefliger Säure als in Wasser und krystallisirt beim Stehen an der Luft, wenn die schweflige Säure entweicht, wieder heraus. Diese grössere Löslichkeit verliert es, je mehr Schwefelsäure zugegen ist; ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure kann daher die sofortige Abscheidung von Quecksilberchlorid bewirken. Schweflige Säure, welche mit Quecksilberchlorid gesättigt ist, löst auch viel mehr Quecksilberoxyd auf, als ohne dieses, und ohne unmittelbar einen Niederschlag zu geben. Beim Stehen oder auf hinreichenden Zusatz von Quecksilberoxyd beginnt jedoch die Fällung von Quecksilberchlorür. — Die von Vogel beobachtete Umwandlung des Quecksilberchlorürs durch schweflige Säure in graues *Quecksilbersubchlorür* konnten Sie nicht bestätigen. Es findet zwar eine Graufärbung des Calomels statt, wenn er mit schwefliger Säure in Berührung hingestellt wird, aber diese Reaction ist nur eine sehr schwache, denn in der Lösung lassen sich nur Spuren von Salzsäure nachweisen. — *Mercurio-Mercurisulfit*,  $\text{Hg}(\text{SO}_2\text{O})_2 \cdot \text{Hg}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wird in verschiedenen Zuständen erhalten. Aus Quecksilberoxyd und wässriger schwefliger Säure dargestellt, bildet es glänzende krystallinische Partikelchen, die wie Papierbogen zusammengefaltet auftreten. Aus einem Teig von Quecksilberoxyd und gasförmigem Schwefeldioxyd erhalten, zeigt es keine sichtbare krystallinische Structur, sondern bildet eine glänzend weisse stärkeähnliche Masse. Aus irgend einem Quecksilbersulfit mit Quecksilbernitrat oder -sulfat gewonnen, ist es ein voluminöser, anscheinend amorpher Niederschlag von hellgelblicher Farbe. Es verwittert im Exsiccator, ist unlöslich in Wasser und im trockenen Zustande so beständig, daß es lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden kann. Im

verschlossenen Gefäßs dunkelt es etwas, nimmt aber an der Luft seine weiße Farbe wieder an. Auf 80° erhitzt, entwickelt es Schwefeldioxyd, Quecksilber und Wasser, wird zuerst schwarz und dann grauweiß. Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich stürmisch in metallisches Quecksilber und Schwefelsäure,  $\text{Hg}_3(\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2$ . Kalihydrat giebt unlösliches Quecksilberoxyd und Kalium-Quecksilbersulfid. Salzsäure zersetzt es sofort in schweflige Säure und die beiden Quecksilberchloride. Salpetersäure und Schwefelsäure sind im verdünnten Zustande ohne Einwirkung. Schweflige Säure schwärzt und zersetzt es unter vorübergehender Abscheidung von *Mercurihypomercurosulfid*. Natriumsulfid wirkt ähnlich, nur noch rascher als die freie Säure. Chlornatrium bringt ebenfalls schwarzes Hypomercurosulfid hervor, das bei längerer Digestion verschwindet, indem zuletzt Natriumquecksilbersulfid und Quecksilberchlorür entsteht. Natriumquecksilberchlorid wirkt ähnlich wie Kochsalzlösung. Quecksilberchlorid bildet Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Jodkalium bildet einen braungelben Niederschlag von Quecksilberjodid und lösliches Kaliumquecksilbersulfid. *Hypomercuromercurisulfid*,  $\text{Hg}(\text{SO}_2\text{O})_2 \cdot \text{Hg}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sauerstoffhaltige Mercurosalze werden durch schweflige Säure oder lösliche Sulfite geschwärzt, indem sie in das obige Salz verwandelt werden. Es ist ein grauschwarzer, voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Es ist sehr unbeständig in Wasser, kann aber trocken einige Zeit ohne Aenderung aufbewahrt werden. Sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, entwickelt es langsam schweflige Säure und hinterläßt Quecksilber und Mercurosulfat. Rascher findet diese Zersetzung beim Erhitzen auf 80° statt. Mit Wasser erhitzt, wird es stürmisch in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt. Kalihydrat zersetzt es in Kaliumquecksilbersulfid, Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; Salzsäure entwickelt daraus schweflige Säure und bildet Quecksilber nebst den beiden Quecksilberchloriden. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung; schweflige Säure giebt eine Lösung von Quecksilberhydrosulfid unter Abscheidung von Quecksilber. Natriumsulfid liefert neben Quecksilber Natriumquecksilbersulfid. Mit

Natriumsilbersulfit wird der schwarzgraue Niederschlag noch schwärzer, indem sich wahrscheinlich ein *Quecksilber-Silbersulfit* bildet. Chlornatrium giebt Quecksilberchlorür, Quecksilber und Natriumquecksilbersulfit. Kaliumjodid bildet Quecksilberjodür und Kaliumsulfit. Quecksilberchlorid erzeugt Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Mercurinitrat verwandelt es rasch in Mercuri-Mercurosulfit, indem es selber in Mercuronitrat übergeht. Mercurisulfat verhält sich ähnlich. Bezüglich der allgemeinen *Constitution der Quecksilbersulfite* lassen sich folgende Sätze aufstellen: Das basische Radical ist darin mit dem sauren Radical auf zweierlei Weise gebunden, zur Hälfte durch Sauerstoff, wie in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen, zur Hälfte mit Schwefel, wie in den Halogensalzen. Das Quecksilberoxydradical Hg ist direct mit dem Schwefel des Sulfuryls verbunden und bewahrt die Verbindung mit einer Energie, welche verglichen werden kann mit der, welche es in seinem Cyanid oder Jodid ausübt. Das Quecksilberoxydulradical Hg<sub>2</sub> geht dagegen eine Nichtsauerstoffverbindung nie ein, und wenn es mit einem Sulfit in Reaction treten soll, so spaltet es sich in Hg, welches mit dem Sulfuryl sich verbindet, und Quecksilber, das entweder frei wird oder sich in Hypomercurosulfit verwandelt. Auf die weiteren theoretischen Folgerungen, die Sie aus dieser umfangreichen Untersuchung hinsichtlich des Vorganges bei der Reduction durch schweflige Säure, bei der Oxydation und *Hydrolyse* (Zersetzung durch Wasser) der Sulfite ziehen, und welchen Sie als einen Beweis von der den Chloriden, Jodiden und Cyaniden vergleichbaren Constitution der Sulfite betrachten, kann hier nur verwiesen werden. Erwähnt mag noch werden, daß Sie auch die früher beschriebenen *Sulfoxyde des Selens und Tellurs*<sup>1)</sup> als Sulfite betrachten, in welchen Se bzw. Te zur Hälfte mit dem Schwefel, zur anderen Hälfte mit dem Sauerstoff der Sulfurylgruppe in Verbindung steht, wie es die folgende Formel 
$$\text{O}_2\text{S}-\text{O}-\text{Te}=\text{Te}-\text{O}-\text{SO}_2$$
 andeutet. Die analoge Constitution der Selenite mit den Sulfiten steht für Sie

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 349; f. 1883, 299.

aufser allem Zweifel, wenn auch der aus Silberselenit und Jodäthyl erhaltene *Selenigsäure-Aethyläther* die beiden Aethylgruppen an Sauerstoff gebunden hält. Wenn man berücksichtigt, daß die der Aethylsulfonsäure entsprechende Selenverbindung durch Oxydation nicht erhalten werden kann, so scheint es erlaubt zu sein, auch bei dem Austausch der Silberatome durch Alkylradicale eine Aenderung in der Zusammensetzung der selenigen Säure anzunehmen. Sie heben noch die *Analogien zwischen der Ameisensäure und der schwefligen Säure* und ihrer Verbindungen hervor und geben zum Schluß eine Interpretation der von Carius<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf Calciumsulfid* beobachteten Bildung von Thionylchlorid, welche, wie Divers schon früher<sup>2)</sup> auseinandergesetzt, für die Annahme von zwei Hydroxylgruppen in der schwefligen Säure nicht beweisend ist.

C. Hensgen<sup>3)</sup> hat wie schon früher Hirzel<sup>4)</sup> die *Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniumdichromat* untersucht. Trägt man mit Wasser angerührtes gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Dosen in eine concentrirte Lösung von Ammoniumdichromat ein, so löst es sich in großer Menge, und die gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten goldglänzende Nadeln oder Blättchen ab, welche die Zusammensetzung  $(\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  besitzen. Beim raschen Erhitzen findet Verpuffung statt; langsam erhitzt verwandeln sie sich zwischen 170 bis 200° in eine schwarze graphitartige Masse, die bei erhöhter Temperatur sich plötzlich unter Zurücklassung von Chromoxyd zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Salzsäure, schwer in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entwickeln sie  $\frac{3}{4}$  ihres Stickstoffs als Ammoniak; beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein canariengelbes Pulver, welches kein Ammoniak mehr mit Kalilauge entwickelt, und aus der Verbindung  $(\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{CrO}_4$  besteht. Die Einwirkung des Kalihydrats und des Ammoniaks vollzieht sich daher nach den Gleichungen:  $(\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{KOH}$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 106, 330; vergl. JB. f. 1885, 360, Anm. 3. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 360. — <sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 187. — <sup>4)</sup> JB. f. 1852, 421.

$= (\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{CrO}_4 + 7 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{NH}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und  
 $(\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8 \text{NH}_4\text{OH} = (\text{NHg}_2\text{OH}_2)_2\text{CrO}_4$   
 $+ 7 (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . — Digerirt man *Quecksilberchromat*  
 mit einer concentrirten und heißen Lösung von *Ammoniumchromat*,  
 so erhält man eine braune Lösung, die, in überschüssiges  
 kaltes Wasser gegossen, einen sehr feinen schwefelgelben Nieder-  
 schlag absetzt, der die gleiche Zusammensetzung, wie der durch  
 Einwirkung von Kalilauge oder Ammoniak auf die obige Ver-  
 bindung erhaltene Körper besitzt. Beim Erkalten der mit Queck-  
 silberchromat heiß gesättigten, stark ammoniakalischen Lösung  
 von Ammoniumchromat setzen sich gelbbraune Krystallkrusten  
 ab, welche eine *Verbindung des Oxydimercuriammoniumchromats*  
*mit neutralem Ammoniumchromat* zu sein scheinen, sich jedoch  
 nicht von der Mutterlauge trennen lassen, weil sie sich mit  
 Wasser sofort unter Abscheidung der gelben Verbindung zer-  
 setzen.

J. D. van der Plaats<sup>1)</sup> hat die Versuche von Dumas<sup>2)</sup>  
 über den *Sauerstoffgehalt des Silbers* wiederholt, konnte aber zu  
 keinem bestätigenden Resultat gelangen. Das Silber wurde durch  
 Reduction mittelst Ammoniumsulfid dargestellt, danach in einem  
 nicht glasierten Tiegel in einem Sauerstoffgebläse bis zum Kochen  
 erhitzt, und dann auf einmal in ein hohes cylindrisches, mit  
 Wasser gefülltes Gefäß, auf dessen Boden ein Silbertiegel sich  
 befand, gegossen. Eine genau abgewogene Menge dieses Silbers  
 wurde dann nach einander im Luft-, im Wasserstoff- und Kohlen-  
 oxydstrome erhitzt, ohne eine  $\frac{1}{10}$  mg übersteigende Gewichts-  
 differenz wahrzunehmen. Beim Erhitzen im Vacuum auf 600°  
 wurde eine kleine Menge Gas entwickelt, welches aber eher aus  
 Luft als aus Sauerstoff bestand. Das Gewicht des Silbers hatte  
 sich dabei nicht geändert, auch wenn das Erhitzen drei Stunden  
 im Vacuum vorgenommen wurde.

G. S. Johnson<sup>3)</sup> erhielt beim Aufbewahren von Silberoxyd,  
 welches über Wasser unter ungenügendem Verschluss einige Monate

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 212; Ann. chim. phys. Beibl. 10, 574;  
 Ausz. aus Maandblad voor Naturwetensch. 13, 25. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 304.  
 — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 75.

gestanden hatte, gelbe prismatische Krystalle, welche unter der Rothglühhitze schmolzen und dann in Kohlensäure und Silber sich zersetzten. Sie schienen aus Silbercarbonat zu bestehen. Da jedoch keine Angaben über die Schmelzbarkeit des *kohlensauren Silbers* vorliegen, so stellte Er reines Silbercarbonat durch Fällen von Silbernitrat mit Natriumcarbonat her, und constatirte an dem amorphen, weissen, beim Auswaschen gelblich werdenden Carbonat dasselbe Verhalten. Es schmolz noch vor der Rothglühhitze, ohne Gas zu verlieren, zersetzte sich dann aber stürmisch unter Entwicklung von Kohlensäure. Zur Darstellung des *krystallisirten Carbonats* leitete Er in Wasser, welches das obige Carbonat suspendirt enthielt, Kohlensäure bis zur Sättigung ein. 1 Liter dieser Lösung enthielt bei 15° 0,846 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Beim Stehen dieser Lösung an der Luft schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch war.

A. Ditte<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über die *Verbindungen der Alkalinitrate mit Silbernitrat* ausführlicher veröffentlicht.

H. N. Draper<sup>3)</sup> hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Silbernitrat* genauer untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Der erste Zusatz von Ammoniak zu einer neutralen Silbernitratlösung ruft eine Fällung von Silberoxyd hervor. Wenn die Menge des zugesetzten Ammoniaks gerade genügt, um Ammoniumnitrat zu bilden, so findet die Reaction  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  statt, aber späterhin löst sich der grössere Theil des Silberoxyds in dem gebildeten Ammoniumnitrat und ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlasst die Bildung von *Silberammoniumnitrat*,  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ , ein Resultat, das man auch mit einer Lösung von Silberoxyd in einer Mischung von Ammoniumnitrat und Ammoniak erhält. Diese Verbindung wird beim langsamen Verdunsten in luftbeständigen rhombischen Krystallen erhalten, welche leicht löslich in Wasser sind. Beim Erhitzen schmelzen sie und hinterlassen metallisches Silber. Dieses Ni-

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 8, 418. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 566. — <sup>3)</sup> Pharm. J. Trans. [3] 17, 487.



trat ist in der ammoniakalischen Silberlösung enthalten; es ist völlig gefahrlos und ganz verschieden von dem aus Silberoxyd und Ammoniak oder auf Zusatz von Kalihydrat zu einer ammoniakalischen Silberlösung entstehenden Knallsilber.

F. Raschig<sup>1)</sup> hat das Berthollet'sche *Knallsilber* näher untersucht. Zur Darstellung löst man Silberoxyd in concentrirtem Ammoniak und gewinnt daraus das Knallsilber entweder durch Stehenlassen an der Luft, oder durch Erwärmen auf dem Wasserbade, oder durch Fällern mit Alkohol. Die Analyse geschieht durch Behandeln des Knallsilbers mit Säuren, wobei Silbersalz und Ammonsalz entstehen. Am besten eignet sich dazu Schwefelsäure, welche namentlich auch das als Verunreinigung enthaltene metallische Silber, das ungelöst zurückbleibt, bestimmen läßt. Die Analysen führen in den meisten Fällen auf die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{N}$ , nur in zwei Fällen entsprach das Knallsilber der Formel  $\text{NHAg}_2$ . Das häufig beigemengte metallische Silber wird secundär durch Zerfall des Knallsilbers in Stickstoff und Silber gebildet. Von seinen Eigenschaften steht die große Explosivität oben an. Die Explosion trat schon ein, als einige Tropfen Wasser direct auf das angefeuchtete Knallsilber fielen. Hat sich auf der Oberfläche eine compacte Kruste gebildet, so explodirt dasselbe sofort, wenn beim Abgießen die Kruste zerbricht. Ammoniak löst das Knallsilber langsam auf; in Cyankalium ist es fast augenblicklich ohne Gasentwicklung löslich:  $\text{Ag}_3\text{N} + 3\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{AgCN} + 3\text{KOH} + \text{NH}_3$ .

Spencer B. Newbury<sup>2)</sup> hat das sogenannte *Silbersubchlorid*<sup>3)</sup> nach den verschiedenen Methoden von Cavillier<sup>4)</sup>, Wetzlar<sup>5)</sup> und Wöhler<sup>6)</sup> darzustellen versucht, ohne jedoch etwas Anderes zu erhalten, als ein Gemenge von metallischem Silber und *Silberchlorid*. Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so erhält man zunächst einen grauen Niederschlag von fein vertheiltem Silber,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 98. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 196; Chem. News 54, 57. — <sup>3)</sup> Vergl. Bibra, JB. f. 1875, 229. — <sup>4)</sup> Journ. Pharm. 1830, 552. — <sup>5)</sup> Schweigg. Journ. 52, 466. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 30, 3.



welches vollkommen in Salpetersäure löslich ist. Leitet man das Chlor bis nahe zur Sättigung ein, so werden Gemische von Silber und Chlorsilber in wechselnden Verhältnissen erhalten. Wird fein vertheiltes Silber mit Kupferchloridlösung behandelt, so wird Kupferchlorür gebildet; löst man es aber in überschüssigem Kupferchlorid, so bleibt weißes Chlorsilber zurück. Wird Silbernitrat mit Zinnchlorürlösung versetzt, so wird zunächst ein weißer Niederschlag von Chlorsilber gebildet, der beim Umrühren sich schwärzt, indem das durch die Umsetzung gebildete Stannonitrat das Chlorsilber zu metallischem Silber reducirt. Auch zahlreiche Versuche, das citronensaure Silberoxydul und daraus durch Salzsäure das Silberchlorür zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Nach Seinen Versuchen wird beim Erhitzen des Silbercitrats im Wasserstoffstrome kein Oxydulsalz, sondern Kohlensäure und metallisches Silber gebildet, das sich dem unverändert gebliebenen Salze beimengt.

Th. Rosenblatt<sup>1)</sup> hat die Löslichkeit einiger Goldchloriddoppelsalze bestimmt.

100 Thle. Lösung enthalten wasserfreie Doppelsalze

	bei 10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
NaAuCl <sub>4</sub> . . .	58,2	60,2	64,0	69,4	77,5	90,0	—	—	—	—
LiAuCl <sub>4</sub> . . .	53,1	57,7	62,5	67,3	72,0	76,4	81,0	85,7	—	—
KAuCl <sub>4</sub> . . .	27,7	38,2	48,7	59,2	70,0	80,2	—	—	—	—
RbAuCl <sub>4</sub> . . .	4,6	9,0	13,4	17,7	22,2	26,6	31,0	35,3	39,7	44,2
CsAuCl <sub>4</sub> . . .	0,5	0,8	1,7	3,2	5,4	8,2	12,0	16,3	21,7	27,5

L. Lindet<sup>2)</sup> hat Seine<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Verbindungen des Goldchlorids mit Schwefel- und Selentetrachlorid, sowie über neue Lösungsmittel des Goldchlorids ausführlicher veröffentlicht.

G. Krüfs<sup>4)</sup> hat die Oxyde des Goldes näher untersucht. Danach existiren nur drei: das Goldoxydul, Au<sub>2</sub>O, das Goldoxyduloxyd, Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder AuO, und das Goldoxyd, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während die Existenz eines purpurnen Goldoxyds<sup>5)</sup> von unbekannter Zu-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2535. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 145, 149. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 569. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2541; Ann. Chem. 237, 274 bis 307. — <sup>5)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1068.

sammensetzung, eines Goldhyperoxyds,  $\text{AuO}_2^1$ ), und einer Goldsäure,  $\text{Au}_2\text{O}_3^2$ ), nicht bestätigt werden konnte. Das *Aurooxyd* (*Goldoxydul*) wird nach den bisherigen Methoden zur Darstellung nicht rein erhalten. Es ist entweder gold- oder, nach der Figuier'schen Methode<sup>3</sup>) dargestellt, quecksilberhaltig (vergl. die folgende Abhandlung). Rein erhält man das Aurooxyd durch Reduction der Golddoppelbromide mit schwefliger Säure in eiskalter Lösung. Führt man mit dem Zusatze der schwefligen Säure so lange fort, bis die letzte Spur der intensiv rothen Farbe der Goldbromidlösung verschwunden ist, so hat man gerade zwei Drittel der zur vollständigen Reduction zu Metall erforderlichen Menge von Schwefeldioxyd verbraucht. Man erhält derart farblose, in Wasser lösliche Verbindungen des Goldbromürs, die sich in der eiskalten Lösung unzersetzt erhalten und auf Zusatz von Kalihydrat reichliche Mengen von Goldoxydulhydrat ausscheiden. Es ist in feuchtem Zustande dunkelviolett, wird jedoch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd grauviolett. Frisch gefällt geht es in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung, welche bräunlich fluorescirt und ein charakteristisches *Absorptionsspectrum* mit einem Streifen um  $\lambda = 587,0$  besitzt. Durch Kochen wird es aus dieser Lösung gefällt. Von Alkalien wird es nur in geringer Menge gelöst, Chlor- und Bromwasserstoffsäure verwandeln es in metallisches Gold und die entsprechenden Auriverbindungen. Gegen andere Säuren und Lösungsmittel verhält es sich passiv. Gegen  $200^\circ$  verliert es sein Hydratwasser, während der Sauerstoff erst bei höherer Temperatur entweicht. Bei  $250^\circ$  bleibt reines Gold zurück. — *Auroaurioxyd* (Goldmonoxyd),  $\text{AuO}$  oder  $\text{Au}_2\text{O}_2$ , erhielt Er durch sehr langsam und allmählich gesteigertes Erhitzen von reinem Goldhydroxyd auf  $160^\circ$  bis zum Eintreten der Gewichtsconstanz, als feines Pulver von dunkelockergelber Farbe mit einem Stich ins Violette. Es ist sehr hygroskopisch und kann nur über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden. Zur Darstellung von reinem *Aurioxyd* (Goldoxyd),  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , zersetzt man

---

<sup>1</sup>) Prat, JB. f. 1870, 379. — <sup>2</sup>) Figuier, Berzelii's JB. 25, 199.  
— <sup>3</sup>) Daselbst 25, 189.

1 Thl. Auroaurichlorid mit 50 Thln. Wasser, erhitzt die erhaltene Aurichloridlösung zum Sieden und trägt unter Umrühren feingepulverte Magnesia alba ein, bis die rothe Farbe des Aurichlorids verschwunden ist. Das gefällte Goldtrihydroxyd wird abfiltrirt, in 20 Thln. Wasser aufgeschlämmt, unter Umrühren mit 10 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei löst sich mit der Magnesia schon ein grosser Theil des Goldoxyds, der Rückstand wird nochmals mit den gleichen Mengen Wasser und Salpetersäure angerührt und sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auf diese Weise ging zwar weit über die Hälfte des Oxyds in Lösung, der Rückstand war jedoch absolut frei von Magnesia und konnte durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser vollständig von Salpetersäure befreit werden. Das reine *Aurihydroxyd*,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , ist von ockerbrauner Farbe und in Folge seines äusserst feinpulverigen Zustandes ziemlich leicht in Salpetersäure löslich. Nach wochenlangem Liegen über Phosphorpentoxyd geht es in das Monohydrat *Aurylhydroxyd*,  $\text{AuOOH}$ , über, während durch vorsichtiges Erhitzen Auroaurioxyd (Goldmonoxyd) erhalten werden kann. Bei ca.  $250^\circ$  hinterbleibt metallisches Gold.

In einem Nachtrage zu dieser Abhandlung berichtete Derselbe<sup>1)</sup>, daß auch Raschig<sup>2)</sup> in dem mittelst Mercuronitrat dargestellten *Goldoxydul*,  $\text{Au}_2\text{O}$ , einige Procente Quecksilberverbindungen gefunden habe, wodurch auch die von Diesem aufgestellte Formel  $\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für das Goldoxydul hinfällig wird; daß ferner Raschig sich überzeugt habe, daß die von Figuier beobachtete Reduction von Auratlösungen lediglich durch die in der angewandten Natron- oder Kalilauge enthaltenen organischen Bestandtheile veranlaßt worden sei.

F. Raschig<sup>3)</sup> hat die *Verbindungen des Stickstoffs mit Gold* näher untersucht. Man kennt bis jetzt drei verschiedene Oxyde des Goldes: Goldoxydul,  $\text{Au}_2\text{O}$ , Goldmonoxyd,  $\text{AuO}$ , und Goldtrioxyd,  $\text{Au}_2\text{O}_3$  (S. 483 f.). Alle drei liefern mit Ammoniak explosive

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 237, 304. — <sup>2)</sup> Siehe die folgende Mittheilung. —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 235, 341 bis 368.

Verbindungen. Von diesen ist die des Goldoxyds seit langer Zeit als *Knallgold* bekannt; die des Oxyduls ist dargestellt, aber nicht untersucht, die des Monoxyds war bisher unbekannt. *Goldoxydul*,  $\text{Au}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 484), erhält man am besten, wenn man nach Figuier<sup>1)</sup> eine von überschüssiger Salzsäure freie Goldchloridlösung mit einer Auflösung von Mercuronitrat in ganz verdünnter Salpetersäure versetzt. Es entsteht sofort ein tiefblauer, fast schwarzer Niederschlag, der frei von Quecksilberchlorür ist, wenn man dafür sorgt, daß die Flüssigkeit noch Gold gelöst enthält, also gelb gefärbt ist<sup>2)</sup>. Wird in Wasser vertheiltes Goldoxydul mit concentrirtem Ammoniak versetzt, so nimmt der blauschwarze Niederschlag sogleich eine tiefschwarze Farbe an und nach ein bis zwei Tagen hat er das Maximum an Ammoniak aufgenommen. Es ist ein *Sesquiauroamin*,  $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$ , nach der Gleichung:  $3\text{Au}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = 2(\text{NAu}_3 \cdot \text{NH}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$  entstanden. Kocht man dasselbe eine Viertelstunde lang mit Wasser, so ballt es sich zu größeren Flocken zusammen und zeigt jetzt die Zusammensetzung  $\text{Au}_3\text{N}$ . Das so entstehende *Triuroamin* ist merkwürdigerweise beständig gegen Säuren. Wenn man Sesquiauroamin mit Essigsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in verdünnter Lösung längere Zeit kräftig kocht, so geht die Ammoniakabspaltung übrigens nicht merklich weiter, als beim Erhitzen mit reinem Wasser. Das Sesquiauroamin ist kein gefährlicher Körper und konnte auch im trockenen Zustande durch Reiben nicht zur Explosion gebracht werden. Es läßt sich daher auch die absolute Zusammensetzung desselben ermitteln. Dieselbe ergab  $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das durch Kochen daraus bereitete *Triuroamin* entsprach der Formel  $\text{Au}_3\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; die Veränderung des Sesquiauroamins beim Kochen würde danach in dem Ersatze von 1  $\text{NH}_3$  durch 1  $\text{H}_2\text{O}$  bestehen. — Die Verbindung des einwerthigen Goldes mit Stickstoff ist analog der mit Jodstickstoff. Beide verlieren beim Behandeln mit Wasser 1 Mol. Ammoniak. Die gleiche Analogie zeigt auch das Gold in seiner Verbindung

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 11, 336; Berzelius' JB. 25, 189. — <sup>2)</sup> Vergl. Krüfs, diesen Bericht S. 483,

mit *Methylamin*. Läßt man Goldoxydul mit einer wässerigen Methylaminlösung einige Tage in Berührung, so entsteht, während sich ein Theil des Goldoxyduls unter Gelbfärbung auflöst, eine schwarze, wenig explosive Verbindung,  $\text{CH}_3\text{NAu}_2$ . Dieses *Diauro-methylamin* ist gerade wie das Dijodmethylamin,  $\text{CH}_3\text{NJ}_2$ , nicht im Stande, sich mit einem Molekül Methylamin zu vereinigen. Auffallend ist hierbei, daß, wenn man das Diauromethylamin  $\frac{1}{4}$  Stunde lang kocht, es genau die Hälfte seines Stickstoffs verliert und in eine Verbindung übergeht, die auf 1 N 4 Au enthält. Dimethylamin wird in der Kälte von Goldoxydul nur in ganz unbedeutender Menge aufgenommen; beim Erwärmen tritt Reduction zu metallischem Gold ein. — Das *Goldmonoxyd*,  $\text{AuO}$ , wurde nach dem Verfahren von Schottländer<sup>1)</sup> dargestellt. Läßt man es einige Tage mit Ammoniak stehen, so ist es in eine explosive *Verbindung*  $\text{Au}_3\text{N}_2$  ( $3 \text{AuO} + 2 \text{NH}_3 = \text{Au}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) übergegangen, welche zwar dasselbe Verhältniß zwischen Gold und Stickstoff wie das Sesquiauroamin besitzt, von demselben aber sich durch seine Eigenschaften deutlich unterscheidet; vor allem explodirt es mit großer Heftigkeit und hellem Knall, sobald es im trockenen Zustande gerieben oder gar mit einem heißen Körper berührt wird. Beim Kochen mit Wasser verliert es auch die Hälfte des Stickstoffs und ballt sich zu schwarzen Flocken zusammen, woraus die verschiedenen Functionen der beiden Stickstoffatome hervorgehen. Auch mit *Methylamin* verbindet sich Goldmonoxyd zu einem schwarzen Körper,  $\text{CH}_3\text{NAu}_2\text{O}(?)$ , der ebenfalls beim Kochen mit Wasser die Hälfte des Stickstoffs als Methylamin abgibt. — Das Product des Ammoniaks auf *Goldoxyd* und das ihm entsprechende Goldtrichlorid ist das seit Jahrhunderten bekannte *Knallgold*. Wenn man zu einer *Goldchloridlösung* einen Ueberschuß von Ammoniak fügt, so fällt sofort ein citrongelber erdiger Niederschlag, der schwer auszuwaschen ist und dann immer noch viel Chlor enthält. Eine etwas chlorärmere Verbindung wird erhalten, wenn man in starke Ammonflüssigkeit unter fortwährendem Umrühren Goldchlorid-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 429.

lösung eintropfen läßt, und noch geringer fällt der Chlorgehalt aus, wenn man diese ammoniakalische Flüssigkeit mit dem Niederschlage etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhält und den Körper noch einen Tag hindurch mit frischem Ammoniak stehen läßt. Fällt man Goldchlorid mit einer unzureichenden Menge Ammoniak, so erhält man ein Product, in welchem nach dem Auswaschen Au, N und Cl in nahezu gleichem Verhältniß enthalten sind, und welches man daher am wahrscheinlichsten durch die Formel  $\text{Au}(\text{NH})\text{Cl}$  ausdrücken kann. Dieses *Aurimidchlorid* scheint in der That in dem aus Chlorgold dargestellten Knallgold enthalten zu sein; wenn man von den Analysen des letzteren die aus dem Chlorgehalte sich ergebende Menge  $\text{AuNHCl}$  abzieht, so bleiben Gold und Stickstoff im Atomverhältnisse 1:2 übrig, demzufolge *Auridiamin*,  $\text{AuN}_2\text{H}_3$ , das auch aus Goldoxyd und Ammoniak erhalten wird. Die Menge des Goldoxyds, welche mit dem Ammoniak in Reaction tritt, hängt von dem Grade der Vertheilung, somit von der Darstellung des ersteren ab. Goldoxyd, durch Auflösen in Salpetersäure oder Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt, ist zu compact, um viel Ammoniak aufzunehmen; dagegen erhält man Producte von normaler Zusammensetzung, wenn man Goldchloridlösung mit Baryt oder Magnesia fällt und aus den niedergeschlagenen und durch Decantiren gewaschenen Auraten die Basis durch verdünnte Salpetersäure entfernt, sowie das durch Decantiren gewaschene Oxyd mit starkem Ammoniak einige Tage stehen läßt. Die Eigenschaften der aus dem Goldchlorid als auch aus dem Goldoxyd dargestellten Verbindungen stimmen in ihren wesentlichen Eigenschaften überein, nur in der Farbe zeigen sie einen auffallenden Unterschied. Die aus Goldchloridlösungen gefällte ist stets orange-gelb, die aus dem Oxyd dargestellte schmutzig olivgrün gefärbt. Das Knallgold ist gegen siedendes Wasser und Säuren, mit Ausnahme natürlich von Salzsäure, viel beständiger als die aus dem Goldoxydul und -monoxyd mit Ammoniak entstehenden Verbindungen. Wenn man es mit Wasser längere Zeit kocht, so färbt es sich etwas dunkler und giebt etwas Ammoniak aus. Desgleichen verhält es sich beim Kochen mit verdünnter Salpeter-

säure. Der Körper wird schmutzigbraun und viel explosiver; es verpufft trocken schon bei der geringsten Berührung. Kocht man Knallgold  $\frac{1}{4}$  Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt gar kein Ammoniak aus, dagegen wird unter Braunfärbung Schwefelsäure aufgenommen, so daß daraus hervorgeht, daß das Knallgold eine salzbildende Basis ist. Aus dem Verhältniß  $4 \text{ Au} : 8 \text{ N} : 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  läßt sich schließen, daß mit 1 Mol. Schwefelsäure 4 Mol. Auridiamin in Verbindung getreten sind. Von starken Alkalien wird Knallgold nicht anders zersetzt als durch Wasser. Bezüglich der Constitution des Knallgoldes nahm Dumas an, daß es durch die Formel  $\text{AuN} + \text{NH}_3$  ausgedrückt werde; später machte Figuier darauf aufmerksam, daß die von Dumas gefundene Zusammensetzung  $2 \text{ AuN}_2\text{H}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  ebenso gut in der Formel  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ NH}_3$  ihren Ausdruck finde. Alle diese Ansichten erklären aber das Verhalten des Knallgoldes zu Wasser und verdünnten Säuren nicht. Die Schwierigkeit der Abspaltung des Ammoniaks läßt es in seiner Constitution weder mit den Ammoniakderivaten von Goldoxydul und -monoxyd vergleichen, noch als ein Additionsproduct von Goldoxyd mit Ammoniak auffassen, sondern macht es wahrscheinlich, daß beide Stickstoffatome mit Gold verbunden sind, wie die folgende Formel  $\text{Au}(\text{NH})\text{NH}_2$  ausdrückt. Setzt man *Methylamin* zu einer *Goldchloridlösung*, so fällt ein gelber Niederschlag, der sich im Ueberschuß zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit löst. Erwärmt man diese Lösung, so fällt ein brauner Körper in voluminösen Flocken nieder, der sich beim Erkalten nicht wieder löst. Beide Körper enthalten Chlor in großer Menge. Läßt man gefälltes *Goldoxyd* mit starker Methylaminlösung einige Tage stehen, so nimmt es, während ein Theil sich mit gelber Farbe löst, eine zinnoberrothe Färbung an. Eine Analyse des wenig explosiven Körpers ergab  $\text{Au} : \text{N} = 1 : 0,65$ . Auch diese Verbindung verliert beim Kochen nur ganz wenig Ammoniak. Alle diese Stickstoffverbindungen des Goldes lösen sich leicht in Cyankaliumlösung auf. — Die Angaben von Prat<sup>1)</sup> und Figuier<sup>2)</sup> über *höhere Oxydationsstufen*

1) JB. f. 1870, 379. — 2) Berz. JB. 25, 199.



*des Goldes* konnte Er nicht bestätigen. Die von Prat angenommene Existenz eines Golddioxyds,  $\text{AuO}_2$ , ist vielleicht dadurch zu erklären, daß das Goldoxyd nach dem Trocknen annähernd die Zusammensetzung  $\text{AuO.OH}$  besitzt, und die von Figuier aus dem Verhalten der alkalischen Goldlösungen, beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Goldoxydul (nach Ihm Goldmonoxyd) abzusetzen, vermuthete Existenz einer Goldsäure,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , findet in der Zusammensetzung der Lösungen keine tatsächliche Begründung. (Vergl. auch die vorhergehende Mittheilung von Krüss, S. 483.)

E. Prost<sup>1)</sup> hat einige *Salze des Platinoxyds* näher untersucht. *Platinnitrat*. Dampft man eine Lösung von Platinoxydhydrat in concentrirter Salpetersäure ein, so erhält man einen festen, röthlichen, in Wasser unlöslichen Körper von der Zusammensetzung  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{PtO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Fügt man zu der Lösung des Platinhydrats in Salpetersäure Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag eines Hydrats,  $\text{PtO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Auf weiteren Zusatz von Wasser zu dem Filtrat entsteht ein neues Hydrat,  $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , und kocht man die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Wasser, so erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Pt}_3\text{O}_{11} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ . — *Platinperchlorat*. Die Lösung des Platinhydrats in Ueberchlorsäure giebt beim Verdampfen im Vacuum einen rothen, in Wasser unlöslichen Körper, welcher die Formel  $\text{Pt}_6\text{ClO}_9 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  besitzt, und daher weit von der Zusammensetzung des normalen Chlorats abweicht. *Platinsulfat*. Nach der Methode von Davy<sup>2)</sup>, Oxydation des Platinsulfürs durch rauchende Salpetersäure, erhält man eine gummiartige Masse, welche mit freier Schwefelsäure durchtränkt ist. Dieselbe löst sich in Wasser und diese Lösung bleibt unverändert, wenn die Salpetersäure nicht ganz entfernt war. Eine Lösung, die nur Spuren von Salpetersäure enthält, giebt nach einigen Tagen einen geringen Niederschlag. Eine ganz salpetersäurefreie Lösung giebt nach einigen Tagen einen ziegelrothen Niederschlag von

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 11, 414; Bull. soc. chim. [2] 46, 156. —

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1077.



der Zusammensetzung  $\text{PtSO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Kocht man endlich eine solche salpetersäurefreie Platinlösung, so erhält man ein anderes *basisches Sulfat*,  $\text{Pt}_3(\text{SO}_4)\text{O}_{13} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ . Auch Seine Versuche, Doppelsalze des normalen Sulfats mit anderen Metallsulfaten zu erhalten, hatten einen negativen Erfolg. Die mit Ammonium-, Rubidium- und Kaliumsulfat erhaltenen, mehr oder weniger dunkelbraunen, pulverförmigen Massen enthielten das Platinsulfat schon als basisches Salz. Die Zusammensetzung des *Platinammoniumsulfats* entsprach der Formel  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ , die des *Rubidiumdoppelsalzes*  $\text{Pt}_6\text{Rb}_6(\text{SO}_4)_4 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ , die des *Kaliumdoppelsalzes*  $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_{10}(\text{SO}_4)_2\text{O}_{10} \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$  und  $5 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_{18}(\text{SO}_4)\text{O}_{22} \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$ . Die Kaliumdoppelsalze sind in Wasser unlöslich, während die anderen löslich sind.

Th. Wilm<sup>1)</sup> hat, wie Wöhler und Mucklé<sup>2)</sup> in dem schwarzen, aus sogenannten *Platinrückständen* dargestellten *Ammoniumiridiumchlorid* einen grossen Platingehalt nachgewiesen. Kocht man dieses Doppelsalz mit Natronlauge, so erhält man eine dunkelviolette Lösung, aus welcher durch Wiederansäuern und Zusatz von Salmiak eine ganz hellgelbe Fällung von Platinsalmiak erhalten werden kann, so dass man diese Methode zur Trennung und Scheidung der Hauptmenge des Platins empfehlen kann. Während des Kochens mit Natronlauge bildet sich ein amorpher, graugelblicher, oft bläulichgrauer Niederschlag, welcher im feuchten Zustande nur zu geringem Theile in Salzsäure sich löst, und beinahe alles Iridium neben Platin zu enthalten scheint. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man statt Natronlauge Kalilauge anwendet. Er verpufft schon bei geringem Erwärmen explosionsartig, was eine Analyse sehr erschwert. Da die erwähnte Methode zu einer genauen Trennung der beiden Metalle ungenügend schien, so hat Er eine Scheidung durch die Cyandoppelsalze von Kalium versucht. Hierbei erhielt Er eine grössere Menge des *Kalium-* und *Kaliumnatrium-platincyaniürs*, welche Er genauer untersuchte. Das unter dem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 950. — <sup>2)</sup> JB. f. 1857, 262.

Namen „Gmelin'sches Salz“ bekannte *Kaliumplatincyänür* läßt sich aus verschiedenen Platinverbindungen erhalten. Wie schon Quadrat<sup>1)</sup> beobachtete, wird dieses Salz von verschiedenartigem Aussehen, namentlich was Färbung, Fluorescenz und Gröfse der Krystalle anlangt, erhalten, und insbesondere scheinen kleine Mengen von Natriumsalzen außerordentlich verändernd, besonders auf die Färbung, einzuwirken. Aus der mit Natronlauge behandelten Lösung des dunkelrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks wurde nach längerer Digestion mit gewöhnlichem Cyankalium eine intensiv gelb gefärbte, aus langen Nadeln bestehende Krystallisation gewonnen. Krystallisirt man diese unter Zusatz einer geringen Menge Cyankalium um, so erhält man anfangs nur farblose, höchstens schwach meergrün gefärbte Krystalle, die sich jedoch häufig beim Berühren mit dem Glasstabe in ein intensiv gelbes Salz umwandeln. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation gelingt es schließlic, eine schwach grünlichweiß gefärbte Partie von einer intensiv gelben zu trennen, die ihrerseits beim weiteren Umkrystallisiren immer dunkler gefärbte bis orangegelbe Fractionen liefert. Diese eigenthümlichen Färbungen sind die Folge der Bildung einer Reihe von *Doppelsalzen* von *Kalium-* und *Natriumplatincyänür* in verschiedenen Verhältnissen. Das *reine Kaliumplatincyänür* läßt sich aus Platinsalmiak, Chlorplatinkalium, Platinchlorid und Platinchlorür gewinnen. Als beste Methode hat sich das Eintragen von Platincyänür in kleinen Antheilen in eine kochende, concentrirte Lösung von Cyankalium erwiesen. Man erhält derart das Kaliumsalz in charakteristischen, bläulich fluorescirenden, glatten Nadeln, während dasselbe Salz, aus den drei anderen Verbindungen mit Aetzkali und Cyankalium gewonnen, immer ein anderes Aussehen hatte und meistens sehr lange, einzeln ausgebildete, wasserklare Nadeln mit deutlichem Stich ins Grüngelbe oder Meergrüne vorstellt. In einer dritten Form wird Kaliumplatincyänür erhalten, wenn man die Mutterlauge desselben mit Kupfersulfat fällt und das ausgeschiedene amorphe, grüne bis bläulichgrüne Kupferplatincyänür durch

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1847/1848, 482.

Kochen mit reinem Aetzkali zersetzt. Die so erhaltenen Krystalle bilden lange, durchsichtige, fast farblose, oft meergrüne, strahlig vereinigte Nadeln. Das reine *Kaliumplatincyänür* verwittert an der Luft und verliert schon unter  $120^{\circ}$  das Krystallwasser, wobei die Krystalle weißlichgelb, beim Erkalten hellgelb werden. Das orangegelbe Doppelsalz von Kalium- und Natriumplatincyänür verwittert dagegen nicht. Bei  $120^{\circ}$  verliert es gleichfalls das Krystallwasser und ist dann weißlichgelb bis mattgelb gefärbt. In diesem Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es strohgelb, hellbraun, schliesslich rein braun gefärbt. Durch Wasseraufnahme nimmt es beträchtlich an Gewicht zu, geht aber wieder, auf  $120^{\circ}$  erhitzt, in das ursprüngliche gelbe Salz über. Bemerkenswerth ist die außerordentliche hygroskopische Eigenschaft beider Salze im wasserfreien Zustande. Nach 12stündigem Stehen über Wasser haben beide Salze ihr Krystallwasser wieder aufgenommen, so daß man dieses Verhalten zur Bestimmung des Krystallwassers benutzen kann. Das krystallisirte *Kaliumplatincyänür* hat die Zusammensetzung  $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das *Natrium-Kaliumplatincyänür*  $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_4\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Erwärmen der Lösung des gelben Doppelsalzes kann man wieder farblose Krystalle des reinen Kaliumsalzes erhalten, so daß eine vollständige Vertretung von Natrium durch Kalium stattfindet.

Derselbe<sup>1)</sup> hat die *Halogenadditionsproducte des Kaliumplatincyänürs*, welche zuerst von Knop<sup>2)</sup> dargestellt und besonders von Hadow<sup>3)</sup> untersucht wurden, eingehender studirt. Zur Darstellung der *Salzsäureverbindung* wird eine aus irgend einer Platinverbindung mit einem Ueberschuß chemisch reinen Cyankaliums frisch bereitete Auflösung von Gmelin'schem Salz mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich sehr bald außerordentlich feine, wie Spinnengewebe verfilzte Krystallnadeln von rothem Kupferglanz abscheiden, die man durch Absaugen und vorsichtiges Umkrystallisiren aus kaltem Wasser reinigen kann. Diese Reinigung wird oft erschwert durch eine Beimengung eines gelblichweißen, amorphen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 959. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 43, 112. — <sup>3)</sup> JB. f. 1860, 227.

Niederschlags,, der wahrscheinlich aus einem Hydrat des Platincyanürs besteht. Die *Additionsproducte von Chlor und Brom* bilden sich derart leicht und stellen eine so auffallende Erscheinung vor, daß sich ihre Bildung als ein effectvoller *Vorlesungsversuch* empfiehlt. Es genügt ein Ueberblasen von Chlor oder Brom, um aus einer farblosen Lösung ein in prachtvoll kupferglänzenden Krystallen sich ausscheidendes Salz zu erhalten. Hat man verdünntere Lösungen, so muß man sich hüten, die Chlorirung bezw. Bromirung zu weit gehen zu lassen, weil sich sonst danach ein farbloses Perchlorproduct bildet. Ist das meiste Salz in die kupferrothe Verbindung übergeführt, so wird schnell filtrirt. Je schneller dieses geschieht, um so leichter gelingt die Reindarstellung; später stören die Ausscheidungen von Chlor- und Bromkalium und des schleimigen, amorphen Körpers. Alle drei Körper bilden feine prismatische Nadeln von ausgezeichnetem kupferrothem Metallglanz, der namentlich unter dem Mikroskop besonders schön auftritt; sie lösen sich in Wasser zu einer farblosen Lösung auf; die des Bromproducts hat meist einen Stich ins Gelbe. Gegen  $120^{\circ}$  verlieren sie ihr Krystallwasser unter Aenderung der Farbe in Dunkelblaugrün, nur die Bromverbindung, die ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure dargestellt wurde, wird beim Trocknen weißlich oder graugelb. Die Salze sind luftbeständig, die getrockneten nehmen das Wasser wieder aus der Umgebung auf. Alkalien oder kohlensaure Alkalien entziehen ihnen sehr leicht das Halogen oder die Salzsäure, auch aus Jodkalium wird dadurch sofort Jod frei gemacht. Die Analyse ergab für die *Salzsäureverbindung*  $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_3 \cdot \text{HCl}$ , für die *Chlorverbindung*  $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_3 \cdot \text{Cl}$ , für die *Bromverbindung*  $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_3 \cdot \text{Br}$ .

W. Gibbs<sup>1)</sup> hat den von Schützenberger<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Platinschwamm und Behandeln mit Wasser erhaltenen *Chlorplatinphosphorsäuren* analoge Verbindungen dargestellt, in welchen das Platin durch *Palladium, Iridium, Ruthenium* und *Osmium* ersetzt ist. Es ist

---

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 289. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 384.

ihm ferner gelungen, auch den Phosphor durch *Arsen*, *Antimon* und *Vanadin* zu ersetzen. Er hat Verbindungen erhalten, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden müssen:  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtO}) \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtCl}_2)\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Werden diese Verbindungen mit sauren *Wolframat*en oder *Molybdaten* gekocht, so bilden sich complexere Verbindungen, welche die Formeln  $24\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtCl}_2) \cdot 12\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 60\text{H}_2\text{O}$  und  $22\text{WO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtO}) \cdot 6\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Eine schöne hellgrüne *Molybdänverbindung* hat die Formel  $12\text{MoO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 (\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtO}) \cdot 2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . Diese sämtlichen Verbindungen enthalten das Oxyd des *Platinotetramins*,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O}$ , als Basis. Sie werden erhalten, indem man das grüne Magnus'sche Salz,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ , mit Arsenosowolframat oder Arsenosomolybdaten kocht. Aehnliche Reihen scheinen erhalten zu werden, wenn man Arsenosophosphowolframate und Arsenosophosphomolybdate mit Platinchlorid oder dem Tetraminsalz digerirt oder kocht.

F. P. Miles<sup>1)</sup> hat die Bildung von leicht schmelzbarem *Platinsilicium* nachgewiesen, wenn ein Gemisch von Fluorsilicium und Kohlenoxydgas durch eine hellrothglühende Platinröhre hindurchgeleitet wurde, welche mit Magnesia ausgefüttert war. Kohlenoxyd und Fluorsilicium ohne die Gegenwart der Magnesia, als auch Fluorsilicium und Magnesia ohne Kohlenoxyd waren nicht im Stande, Platinsilicium zu erzeugen. Es scheint daher, daß bei der angewandten Temperatur zur Zersetzung des Fluorsiliciums neben einem reducirenden Agens auch noch ein stark basischer Körper zur Bindung des Fluors zugegen sein muß.

S. M. Jørgensen<sup>2)</sup> hat Seine<sup>3)</sup> Untersuchungen über die *Rhodiumammoniakverbindungen* fortgesetzt. — *Roseorhodiumsalze*. Diese wahrscheinlich schon von Claus<sup>4)</sup> unter den Händen gehalten Verbindungen bilden sich aus den Purpureosalzen durch Kochen mit Natron, theilweise auch mit Ammoniak, sowie bei Behandlung der Halogenpurpureosalze mit Silberoxyd und Wasser. —

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 428. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 394 bis 423. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1882, 360; 1883, 440. — <sup>4)</sup> JB. f. 1855, 433.

*Roseorhodiumnitrat*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}) \cdot (\text{NO}_3)_6$ . Zur Darstellung versetzt man die concentrirte Lösung des Roseorhodiumhydrats mit 2 bis 3 Vol. zur Hälfte verdünnter Salpetersäure, wonach sich sogleich ein weißer, prächtig glänzender Niederschlag des Nitrats abscheidet, der zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Er ist schneeweiß mit einem Stich ins Grünlichgelbe, unter dem Mikroskop fast ausschließlich in quadratischen Tafeln erscheinend. Aus der wässerigen Lösung scheidet concentrirte Salpetersäure das Salz als vier- oder sechsstrahlige Aggregate von Prismen unter Winkeln von annähernd  $60^\circ$  und  $120^\circ$  ab. Ueber Schwefelsäure verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei  $100^\circ$  schnell 2 Mol., geht aber dabei in *Nitratopurpureorhodiumnitrat* über. Derselbe Uebergang findet auch bei längerem Aufbewahren statt. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure gefällt; verdünnte Salzsäure fällt nicht; mehrere Volumen concentrirter Salzsäure scheiden Rosechlorid in ziemlich schlecht ausgebildeten, octaëdrischen Krystallen ab; verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt Roseobromid in octaëdrischen Krystallen. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium vollständig als Roseojodid; verdünnte Schwefelsäure scheidet körnig krystallinisches Nitratsulfat in mikroskopischen Octaëdern ab. Kieselflussäure fällt auch in verdünnter Lösung sehr kleine Octaëder von Nitratfluorsilicat. Wasserstoffplatinchlorid scheidet einen schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag von Nitratplatinchlorid, bei Gegenwart von Schwefelsäure einen prächtig seideglänzenden, chamoisgelben Niederschlag von Sulfatplatinchlorid ab. Wasserstoffgoldchlorid giebt einen seideglänzenden gelben Niederschlag von langen, schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln; Natriumquecksilberchlorid einen schneeweißen, seideglänzenden Niederschlag von vielerlei Aggregaten, häufig vierstrahligen Sternen. Dinatriumphosphat fällt nicht, Natriumpyrophosphat einen weißen, amorphen Niederschlag, im Ueberschuß sich lösend, aber bald wieder vollständig als seideglänzende, sechsseitige Tafeln von *Natriumroseorhodiumpyrophosphat* sich abscheidend. Natriumdithionat fällt nicht, Kaliumchromat giebt einen chrom-

gelben, aus sehr kleinen, dünnen, häufig garbenförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt zuerst nicht, beim Schütteln entsteht ein reichlicher ziegelbrauner Niederschlag. Ferricyankalium giebt einen rothbraunen Niederschlag von augitähnlichen Prismen. Kobalti- und Chromicyankalium verhalten sich ähnlich. — *Roseorhodiumnitratplatinchlorid*,  $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erscheint in schön orangegelben, wie das Kobaltsalz in unregelmässigen, häufig zu vier verwachsenen Prismen. Es verliert nichts neben Schwefelsäure, bei  $100^\circ$  leicht 2 Mol. Wasser, dann sehr langsam die übrigen zwei, wobei es in *Nitratopurpureorhodiumplatinchlorid* übergeht. — *Roseorhodiumbromid*,  $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O})\text{Br}_6$ , entsteht beim Fällen des Hydrats mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, sowie beim Kochen des Chlorpurpureochlorids mit Natronlauge und Versetzen mit Bromwasserstoff als fast weisses, schwach bläsgelbes Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern oder sechsseitigen Tafeln bestehend, welches das Wasser erst bei  $100^\circ$  verliert und in Bromopurpureobromid übergeht. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung verhält sich gegen die meisten Reagentien wie die des Nitrats. Natriumplatinbromid giebt damit einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, unter dem Mikroskop als ein Gemenge von ziemlich grossen, sechsseitigen, durch Pyramidenflächen zugespitzten Prismen und kleinen quadratischen Tafeln erscheinend. Wasserstoffplatinbromid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert dagegen einen prächtig goldglänzenden Niederschlag von sechsseitigen Tafeln. Wasserstoffgoldchlorid erzeugt eine dunkle, metallglänzende Fällung von Rhomboëdern und sechsseitigen, nicht dichroitischen Tafeln. Wasserstoffgoldbromid mit Magnesiumsulfat giebt sehr bald einen fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulären, stark dichroitischen Tafeln. Natriumquecksilberbromid erzeugt in der verdünnten Lösung beim Stehen seideglänzende, dünne farblose Nadeln. Kieselflussäure fällt nicht; ganz wenig Weingeist fällt jedoch aus dem Gemisch sehr kleine, weisse, schlecht ausgebildete Nadeln. Kaliumchromat färbt die concentrirte Lösung dunkel und scheidet beim Stehen einen orangerrothen



Niederschlag undeutlicher Krystallwarzen ab. — *Roseorhodiumsulfat*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Uebersättigen des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von wenig Weingeist als ein fast weißer Niederschlag von sehr kleinen octaëdrischen Krystallen, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Im Gegensatz zu anderen Roseosalzen geht es hierbei nicht in Purpureosalz über. Es bildet schöne große quadratische Prismen, durch eine quadratische Pyramide zugespitzt, isomorph mit Roseokobaltsulfat. Die kleineren Krystalle sind fast weiß, die größeren zeigen einen Stich ins Grünliche. Bei  $100^\circ$  verliert es schnell 4, dann langsam noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, wobei neben etwas Luteorhodiumsulfat wesentlich Sulfatopurpureorhodiumsulfat entsteht. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem, weit leichter in heißem Wasser. Die Lösung zeigt die gleichen Reactionen wie das Nitrat und Bromid, nur mit Jodkalium entsteht ein gelblichweißes, schweres Krystallpulver von mikroskopischen, wohl ausgebildeten Octaëdern des *Roseojodidsulfats*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O})\text{J}_2(\text{SO}_4)_2$ . — *Roseorhodiumsulfatplatinchlorid*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2 \text{PtCl}_6$ , ist ein prächtig seidenglänzender, hellchamoisgelber Niederschlag von dünnen, sechsseitigen Tafeln, isomorph mit den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom; bei  $100^\circ$  verliert es nur Spuren von Wasser. — *Roseorhodiumorthophosphat*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4\text{H})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich beim Neutralisiren des Roseohydrats mit 10 proc. Phosphorsäure in schwach hellgelben, fast farblosen Krystallen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem, die bei  $100^\circ$  leicht 5 Mol. Wasser verlieren. — *Natriumroseorhodiumpyrophosphat*,  $(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_7\text{Na})_2 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ . Man neutralisirt die Roseohydratlösung fast vollständig mit Salzsäure und versetzt mit pyrophosphorsaurem Natron, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Beim Stehen oder rascher beim Umrühren scheidet sich dann das Doppelsalz krystallinisch ab. Es ist ein schneeweißes, prächtig seidenglänzender Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und nicht wie das Kobaltsalz zum Verwittern geneigt, der über Schwefelsäure schnell



16 Mol. Wasser verliert, die übrigen 7 langsam beim weiteren Stehen. — *Roseorhodiumkobaltcyanid*,  $(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O})\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ . Man versetzt die schwachsaure Lösung des Sulfats mit 3 proc. Kobalticyankaliumlösung. Beim Stehen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, blaßgelben, scharf ausgebildeten, in Wasser kaum löslichen Krystallen von der gewöhnlichen Gestalt ab, die über Schwefelsäure nur Spuren, bei  $100^\circ$  2 Mol. Wasser verlieren. — *Nitratopurpureorhodiumsalze*. *Nitratopurpureorhodiumnitrat*,  $[(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_4$ , wird sehr leicht durch Erhitzen des Roseonitrats auf  $100^\circ$ , oder beim Lösen desselben in heißem Wasser, Versetzen mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, Erhitzen des Gemisches einige Zeit im Wasserbade und Erkaltenlassen erhalten. Es bildet sodann kleine, nicht gut ausgebildete Octaëder mit den basischen Endflächen, die in Masse fast weiß mit einem Stich ins Grünlichgelbe erscheinen. Es verliert nur Spuren über Schwefelsäure oder bei  $100^\circ$ . Beim Erhitzen über der Lampe verpufft es plötzlich. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in Weingeist nicht löslich. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung gekocht, so geht das Salz in Roseonitrat über. Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz als weißen Niederschlag, mit halbverdünnter Salzsäure das Nitratochlorid als weißen Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid fällt sie chamoisgelb, Kieselflussäure nicht. Natriumdithionat scheidet sehr bald das Nitratodithionat als weißen, glänzenden Niederschlag ab. Kaliumchromat giebt nach kurzem Stehen einen gelben, körnig-blätterigen, glänzenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt orange-gelb, Natriumquecksilberchlorid ein Magma weißer seideglänzender Nadeln. Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium fallen nicht. — *Nitratopurpureorhodiumchlorid*,  $[(\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_4$ . Die Lösung des Nitrats wird in 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfiltrirt, und der grünlichgelbe Niederschlag zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die octaëdrischen, auch unter dem Mikroskop sehr kleinen Kryställchen lösen sich in kaltem Wasser schwierig, doch etwas leichter als das Nitrat. Die Lösung zeigt dieselben Reactionen wie das

Nitrat, nur dafs wegen der gröfseren Concentration Kieselflußsäure nach kurzem Stehen einen Niederschlag erzeugt. Jod in Jodkalium giebt einen gelben Niederschlag von Nitratjodid. — *Nitratopurpureorhodiumdithionat*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_3)_2](\text{S}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , ist ein schneeweißer, seideglänzender, aus Xförmigen Aggregaten bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. — *Xanthorhodiumsalze*. *Xanthorhodiumnitrat*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_4$ . Man erhitzt 5 g Chlorpurpureochlorid mit 50 ccm Wasser und 30 ccm Natronlauge von 7 Proc. Hydrat auf dem Wasserbade, bis Alles gelöst ist, versetzt dann die erkaltete Lösung mit 10 g reinem Natriumnitrit und schließhch nach und nach mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure, wobei sich das Salz als fast rein weißes Krystallpulver ausscheidet. Es läßt sich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser reinigen, wird aber hierbei nicht in besonders gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es verliert beim Trocknen kein Wasser, beim stärkeren Erhitzen zerfällt es noch lange vor der Glühhitze unter starker Feuererscheinung. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht, in Weingeist nicht löslich. Auch nach anhaltendem Kochen zeigt es noch die gewöhnlichen Reactionen, während das Nitratonitrat leicht in Roseonitrat übergeht. Ebenso beim Kochen mit Ammoniak, Schwefelammonium, 20 proc. Natronlauge wird es nicht verändert. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, in concentrirter von 1,4 spec. Gewicht löst es sich unverändert auf. Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nahezu vollständig und unverändert gefällt; verdünnte und concentrirte Salzsäure fällen nicht, erst bei längerem Stehen setzen sich einzelne glänzende Krystalle, schiefe Octaëder oder Prismen ab. Concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich einen weißen, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen Octaëdern. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet alles Xanthosalz als weißen krystallinischen Niederschlag ab. Wasserstoffplatinchlorid giebt einen chamoisgelben, Kieselflußsäure einen weißen seideglänzenden, Natriumquecksilberchlorid einen weißen voluminösen, aus dünnen, farrenkrautartig verwachsenen

Nadeln bestehenden Niederschlag. Wasserstoffgoldchlorid scheidet gelbe, glänzende Krystallkörner ab, unter dem Mikroskop als kurze, wohl ausgebildete Prismen erscheinend. Natriumdithionat liefert einen weissen, deutlich nadeligen Niederschlag; Kaliumchromat einen gelben, aus rhombischen, fast quadratischen Tafeln bestehenden, Kaliumdichromat einen orangefarbenen, seideglänzenden, nadeligen, Ferrocyankalium einen grofskrystallinischen, weifsgelben, Ammoniumoxalat einen weissen Niederschlag. Ferricyankalium, Natriumphosphat und -pyrophosphat fallen nicht. — *Xanthorhodiumchlorid*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}_4$ , wird wie das Nitrat, nur unter Anwendung von Salzsäure statt Salpetersäure dargestellt; aus dem Nitrat läfst es sich durch Einfiltriren der Lösung in halbverdünnte Salzsäure und Waschen mit Salzsäure und Weingeist als gelblichweisses Krystallpulver erhalten, von kleinen, schiefen, schlecht ausgebildeten Octaëdern, die sich erheblich leichter in Wasser als das Nitrat lösen. Die Lösung giebt dieselben Reactionen wie das Nitrat. Mit Silberoxyd und Wasser entsteht eine Lösung von *Xanthorhodiumhydrat*, die stark alkalisch reagirt und ohne Zersetzung gekocht werden kann. — *Xanthorhodiumplatinchlorid*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_2)_2] 2 \text{ Pt Cl}_6$ , ist ein chamoisgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, gezahnten Nadeln bestehend, sehr wenig löslich in Wasser. — *Xanthorhodiumbromid*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_2)_2] \text{Br}_4$ , bildet ein weisses krystallinisches Salz, unter dem Mikroskop als undeutliche, vielfach zusammengewachsene Octaëder erscheinend, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. — *Xanthorhodiumdithionat*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_2)_2] (\text{S}_2 \text{O}_6)_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{O}$ , ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop anscheinend aus Prismen bestehend, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden. — *Xanthorhodiumsulfate*. Das *normale Salz*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{ NH}_3)(\text{NO}_2)_2] (\text{SO}_4)_2$ . Durch Zusammenreiben von Xanthorhodiumchlorid mit 3 Thln. kalter concentrirter Schwefelsäure und Versetzen des entstandenen farblosen Syrups mit 12 Thln. kaltem Wasser wird ein Magma langer, farbloser Krystalle des sauren Sulfats erhalten, das mit Alkohol gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit Weingeist bis zur eben bleibenden Trübung versetzt wird. Beim langsamen Erkalten scheiden sich

dann prachtvolle, mehrere Centimeter lange, flache, ziemlich breite, glänzende Nadeln des normalen Sulfats ab, das beim Erhitzen decrepitirt und sich in stärkerer Hitze plötzlich zersetzt, obgleich nicht so gewaltsam wie das Nitrat. Es löst sich langsam in kaltem Wasser, leichter in warmem. Die Lösung giebt die Reactionen der Xanthosalze. Mit Jod in Jodkalium liefert die etwas concentrirte Lösung sogleich einen prächtig dunkelgrünen, canthariden-glänzenden Niederschlag von deutlichen Krystallen, unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, rectanguläre Prismen sich erweisend. Die dünneren sind mit blutrother Farbe durchsichtig, die dickeren undurchsichtig und dichroitisch. Das *saure Salz*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)](\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ , bildet sich auf die oben angegebene Weise. Auch aus dem Nitrat wird es ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die Lösung in 17 proc. Schwefelsäure infiltrirt, das Ganze bis nahe zum Sieden erwärmt, und dann in Antheilen mit 95 proc. Weingeist erwärmt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig in langen, weissen, blanken Nadeln ab. Bei  $100^\circ$  erleidet es keine Veränderung. Bei  $120^\circ$  tritt langsame Zersetzung ein; beim vorsichtigen Erhitzen über der Lampe wird es im Gegensatz zum normalen Salz ruhig zersetzt. Es löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in heissem. Die Lösung zeigt stark saure Reaction; Weingeist scheidet aus derselben das normale Salz ab. *Xanthorhodiumsiliciumfluorid*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2] 2 \text{SiF}_6$ , ist ein schneeweißer, seideglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln erscheinend. *Xanthorhodiumoxalat*,  $[(\text{Rh}_2, 10 \text{NH}_3) \cdot (\text{NO}_2)_2] 2 \text{C}_2\text{O}_4$ , ein weißer Niederschlag, zeigt unter dem Mikroskop Prismen mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzförmig verwachsen. Beim plötzlichen Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter, wiewohl auch schwer löslich in kochendem; in verdünnter Essigsäure löst es sich unter Freiwerden von Oxalsäure.

C. Vincent<sup>1)</sup> hat Verbindungen des *Rhodiumsesquichlorids*

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 322; J. pr. Chem. [2] 33, 207.

mit salzsaurem Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin dargestellt. Das *salzsaure Methylamin-Rhodiumchlorid*,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_6$ , krystallisirt in dünnen, radial angeordneten Prismen von dunkelgranatrother Farbe ohne Wasser und bleibt bei  $140^\circ$  noch unverändert. — *Salzsaures Dimethylamin-Rhodiumchlorid*,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich in derben, dunkelrothen, orthorhombischen Prismen aus. — *Salzsaures Trimethylamin-Rhodiumchlorid*,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}]_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , bildet granatrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen, die wenig beständig sind. Alle drei Doppelverbindungen schmelzen zunächst in der Hitze und zersetzen sich unter Schäumen, indem mit Kohle gemengtes Rhodium zurückbleibt.

---

# Organische Chemie.

---

## Allgemeines.

O. Lehmann<sup>1)</sup> berichtete über mikrophysikalische Untersuchungen. Er beobachtete Dimorphie bei *Monojodchinolin*<sup>2)</sup> (monosymmetrisch stabil); *Monojodchinolinmethylechlorid*<sup>3)</sup> (asymmetrisch stabil, rhombisch [?] labil); *Limonentetrabromid* und *Terpententetrabromid*<sup>4)</sup>,  $\alpha$ -*naphthylaminsulfosaurem Natrium*<sup>5)</sup>, *p-Monochlorchinolindichromat*,  $(C_9H_6ClN)_2Cr_2O_7$ ; bei *chlorsaurem Silber* und Mischkrystallen desselben mit Kalium- und Natriumchlorat; *Cinamenylacrylsäure*<sup>6)</sup>; *Carbostyryl*<sup>7)</sup>; *Mandelsäure*; *Benzoin*; *Phenylcrotonsäure*. Ueber die gegenseitigen Beziehungen der dimorphen Formen dieser Verbindungen und ihre Wachstumserscheinungen machte Derselbe eine Reihe interessanter Bemerkungen, auf die hier verwiesen werden muß. Er bemerkt unter anderem, daß labile Formen im Allgemeinen leichter löslich sind, was auch bei der Analogie der Vorgänge des Lösens und Schmelzens erwartet werden darf, und daß stabile Formen wohl allgemein vollkommenere und stärker lichtbrechende Krystalle darstellen. — Der Inhalt einer Anzahl folgender Mittheilungen kann nur angedeutet werden. Er bespricht optische Erscheinungen an geprefstem *Kautschuk*; Er beobachtete, daß *Ammonium-*

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 377. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: arom. Amine. — <sup>3)</sup> Daselbst. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 690. — <sup>5)</sup> Siehe Witt, diesen JB.: arom. Sulfosäuren. — <sup>6)</sup> JB. f. 1877, 791. — <sup>7)</sup> JB. f. 1880, 869.

*chlorid* und *Roseokobaltchlorid*, *Ammoniumnitrat* und *Roseokobaltnitrat* Mischkrystalle bilden. — *Zwillingsbildung durch Wärme* ist nicht möglich; wo man sie beobachtet zu haben glaubte, d. h. wo man eine Zwillingsgrenze sich verschieben sah, lag nicht eine solche, sondern die Grenze zweier physikalisch isomeren Modificationen vor. — *Gefärbte Krystalle* scheinen stets als *Mischkrystalle* aufzufassen zu sein, eine künstliche Färbung von Krystallen ist nicht gelungen. — Betrachtet man die *Krystallisationskraft* als Resultirende der Molekulärkräfte, so müßte diese an den Ecken und Kanten kleiner sein als auf den Flächen; damit steht im Widerspruch die Bildung der Krystall-Skelette und Trichiten. Auch die leichtere Ausscheidung der Krystalle an spitzen oder rauhen Körpern scheint dem zu widersprechen; eine Erklärung wird in diesem Fall durch die Annahme einer Gascondensation versucht. — *Magnesiumplatincyanyür* kann benutzt werden, um die *Dissociation* eines wasserhaltigen Salzes in wässriger Lösung zu demonstrieren. — *Kobaltchlorür* vereinigt sich mit aromatischen Basen zu charakteristisch gefärbten Krystallen, welche als mikrochemische Erkennungsmittel der Basen verwandt werden könnten. — Zur Erklärung der *Siede-* und *Krystallisationsverzögerungen* wird angenommen, daß für Dampf- oder Krystallbildung eine größere Anzahl von Molekülen in bestimmtem Bewegungszustande zusammenkommen müssen. — Bei *Mikrophotographie* wird ein Töpler'scher Schlierenapparat empfohlen zur passenden Beleuchtung. — Ueber Vorwärmen und Conserviren der Präparate, über Oberflächenspannung und Lichtreflexion an Schlieren werden Bemerkungen gemacht. — Zur Beobachtung, wie sich die *Löslichkeit* mit dem Druck ändert, kann die Cailletet'sche Pumpe benutzt werden. — Die *Farbstoffabsorption* durch quellbare Körper ist ein physikalischer, nicht ein chemischer Vorgang. — Die ungleiche *Löslichkeit* an verschiedenen Krystallflächen steht im Widerspruch mit den Principien der mechanischen Wärmetheorie. — Die Bestimmung der Oberflächenspannung von *Flüssigkeiten*, der Dampftension und der Ausdehnung derselben, sowie deren Compressibilität in mikroskopisch engen Capillaren; die mikroskopische Bestimmung der Elasticität von *Krystallen* aus Biegungs-

versuchen besprach Er zum Schluß. — Geschmolzenes *Eisenoxyduloxyd* leitet nach Lehmann metallisch.

E. Duclaux<sup>1)</sup> bemerkt, daß die unter dem *Einflußs.* von *Licht* bewirkten *Oxydationsvorgänge* sehr oft in demselben Sinne verlaufen, wie die durch niedere Organismen bewirkten Spaltungen; auf Näheres muß verwiesen werden.

Edv. Hjelt<sup>2)</sup> hat die *intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen* monographisch behandelt. Aus dem Schlußcapitel der umfangreichen Abhandlung (66 Seiten), welche durch die jenen Reactionsvorgang betreffende Litteraturzusammenstellung interessant ist, ist der leitende Gedanke des Werkes zu erkennen. Er sagt dort, daß die allgemeinen Bedingungen für die intramolekulare Wasserabspaltung noch nicht klar liegen, daß es für dieselbe jedoch wesentlich auf die Stellung der austretenden Elemente im Molekül, weniger auf die Natur der Verbindungen ankommt. Räumliche Verhältnisse müssen eine Rolle spielen, um das Entstehen der fünf- und sechsgliedrigen Atomverkettungen zu begünstigen (? F.).

C. Willgerodt<sup>3)</sup> hat die Fähigkeit der Elemente, als *Halogenüberträger*<sup>4)</sup> zu wirken, umfangreich geprüft und zwar für *Chlor* gegenüber *Benzol*. Er unterscheidet addirende und substituierende Ueberträger; zu den ersteren gehören *Thonerdehydrat*, *Alaun*. Die substituierenden Ueberträger vermögen Tri-, Tetra- oder Pentahaloide zu erzeugen. Er vermuthet ferner einen Zusammenhang der Fähigkeit der Elemente, Halogene zu übertragen, mit deren Stellung im periodischen System und spricht dies in dem Satze aus: „Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer *Atomgewichte* und sobald sie in einer natürlichen Gruppe begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höherem Atomgewicht eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen. Unter

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 881. — <sup>2)</sup> Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen. Helsingfors 1888. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 264. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 582.



den folgenden untersuchten Elementen: Na, Cu, Ag, Au, — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, — B, Al, Tl, — C, Si, Sn, Pb, — N, P, As, Sb, Bi, — O, S, Cr, Se, Mo, Te, W, — Cl, Mn, Br, J, — Fe, Co, Ni; Pt erweisen sich Al, Tl, Sn, Sb, Mo, Te, J, Fe als gute, Au, Bi, S, Br als weniger gute Halogenüberträger. Ihre Wirkungsweise erklärt Willgerodt durch die Annahme von Molekularadditionen mit den aromatischen Verbindungen, welche durch die Halogene weiterhin leichter angegriffen werden; eine Auffassung, welche auch von Gustavson<sup>1)</sup>, Page<sup>2)</sup>, sowie Scheufelen<sup>3)</sup> vertreten ward.

L. Meyer<sup>4)</sup> wendete sich gegen den oben citirten Satz von Willgerodt; Er weist z. B. darauf hin, daß das Wolfram, obwohl dieselben Verbindungsformeln bildend wie Molybdän, kein *Chlorüberträger* ist, und macht die Bemerkung, daß meist nur ein Element jeder Gruppe die Eigenschaft, Halogene zu übertragen, in hervorragendem Grade besitze. — Willgerodt<sup>5)</sup> tritt dem gegenüber für Seine Ansicht nochmals ein.

R. Anschütz<sup>6)</sup> hat Seine im Verein mit mehreren Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen<sup>7)</sup> über Wirkungen des *Aluminiumchlorids* zusammengefaßt; Folgendes ist den früheren Referaten nachzutragen. — *Acetylendibromid*<sup>8)</sup> (Siedepunkt 110 bis 111°) reagirt mit *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumbromid unter Bildung von *Dibenzyl* und *Anthracen*; die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt; bei Anwendung von Aluminiumchlorid an Stelle des Bromids wurde neben jenen Körpern *Vinyltribromid* isolirt. — *Acetylendibromid* (Siedepunkt 90 bis 91°) liefert, wie auch Demole<sup>9)</sup> fand, mit Benzol und Aluminiumchlorid das unsymmetrische *Diphenyläthylen*, welches leicht Brom addirt und ein bei 40° schmelzendes, in langen Prismen krystallisirendes *Monobromdiphenyläthylen* vom Siedepunkt 165 bis 175° (bei 11 mm Druck) giebt. *Diphenyläthylen* destillirt bei 162° bei 15 mm Druck als farblose Flüssig-

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 380. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 469. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 583. —

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 502. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 547. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 235, 150. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 472, 561; f. 1885, 671. — <sup>8)</sup> JB. f. 1883, 503. — <sup>9)</sup> JB. f. 1880, 474.

keit und liefert oxydirt Benzophenon. — *Acetylentetrabromid* (50 g) giebt mit Benzol (300 g) und Aluminiumchlorid (50 g), welches allmählich eingetragen wird, nach 1½ stündigem Erwärmen auf 50° Brombenzol, *unsymmetrisches Diphenyläthan*<sup>1)</sup>, *Anthracen* und *Anthrachinon*; diese wurden durch Destillation im Vacuum getrennt. — *Acetylentetrabromid* (50 g) mit Aluminiumchlorid (5 g) im Paraffinbade bei 14 mm Druck erwärmt, gab bei 110 bis 112° ein Destillat, welches aus Vinyltribromid, Acetylentetrabromid und *Perbromäthan* bestand. — *Toluol* (250 g), Acetylentetrabromid (30 g) und Aluminiumchlorid (60 g) geben *Dimethylantracen*<sup>2)</sup>, vom Schmelzpunkt 225°, identisch mit dem bekannten, in geringer Menge. — *m-Xylol* mit Aluminiumchlorid und Acetylentetrabromid giebt ein bei 280° unter Bräunung schmelzendes *Tetramethylantracen*, ebenso entstehen aus o- und p-Xylol *Tetramethylantracene*, deren Schmelzpunkt gegen 280° liegt. — *Acetylidentetrabromid*<sup>3)</sup> (50 g) und Benzol (300 g) geben mit Aluminiumchlorid (50 g) *Tetraphenyläthan*<sup>4)</sup>, *unsymmetrisches Diphenyläthan*<sup>1)</sup>, *Brombenzol* und etwas Acetylendibromid. — Ein Versuch lieferte aus *Benzol*, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid neben Anthracen und Diphenyläthan, deren Mengenverhältniß von Reactionstemperatur und Dauer abhängig ist, auch *Tetraphenyläthan*. — Dieses *Tetraphenyläthan* entsteht außerdem aus *β-Monobromstyroidibromid*<sup>5)</sup>, *Stilbenbromid*<sup>6)</sup>, *Tolandibromid*<sup>7)</sup>, durch Einwirkung derselben auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; dasselbe ist identisch mit dem auf anderen Wegen erhaltenen Tetraphenyläthan und besitzt die symmetrische Constitution; beweisend für diese Auffassung sind nach Anschütz besonders dessen Bildungsweise aus Tetraphenyläthylen und der Zerfall desselben in 2 Molekeln Benzophenon bei Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. — Der Versuch, das asymmetrische Tetraphenyläthan aus *Triphenylmethanbromid*, *Benzylbromid* und Natrium zu gewinnen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 376; f. 1874, 415. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 386. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 584. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 467. — <sup>5)</sup> JB. f. 1879, 713. — <sup>6)</sup> JB. f. 1880, 506. — <sup>7)</sup> JB. f. 1871, 459.

Derselbe behandelte<sup>1)</sup> in einer zweiten Abhandlung die durch *Aluminiumchlorid* vermittelte Einwirkung von *Aethylidenbromid* und *-chlorid*, *Phenyläthylidenchlorid*, *Phenyläthylenchlorid*, *Vinylbromid*, *Vinyltribromid*, *Tribromäthylen* und *Styroidibromid* auf *Benzol*, von *Aethylidenchlorid* auf *Toluol* und *m-Xylol*. Den früheren Referaten<sup>2)</sup> ist Folgendes hinzuzufügen. — Das *Mesodimethylantracenhydrür*<sup>3)</sup> giebt mit Zinkstaub destillirt *Anthracen*. — *Aethyl-m-xylol*<sup>4)</sup> aus *Aethylidenchlorid* und *m-Xylol* liefert mit Brom ein *Tribromäthyl-m-xylol* vom Schmelzpunkt 90 bis 91°; dem Kohlenwasserstoff kommt wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_2)_{[3]}(C_2H_5)_{[4]}$  zu. — *Dixylyläthan*<sup>5)</sup> aus *Aethylidenchlorid* und *m-Xylol* siedet bei 323 bis 325°;  $d_4^{20} = 0,966$ . — *Phenyläthylidenbromid*<sup>6)</sup>, gewonnen durch Eintropfen von Brom in *Aethylbenzol* bei 140 bis 150°, bei welcher Darstellungsweise auch *Styroidibromid* entsteht, liefert mit *Benzol* und *Aluminiumchlorid* neben harzigen Producten nur wenig unsymmetrisches *Diphenyläthan*. — *Phenyläthylenchlorid* giebt mit *Benzol* und *Aluminiumchlorid* in guter Ausbeute *Dibenzyl*<sup>7)</sup>. — Aus *Vinyltribromid*<sup>8)</sup>, *Benzol* und *Aluminiumbromid* entsteht neben *Aethylbenzol*, unsymmetrischem *Diphenyläthan* und *Dimethylantracenhydrür* in sehr geringer Menge *Styrol*. *Vinyltribromid*, *Benzol* und *Aluminiumchlorid* geben neben *Dibenzyl* *Brombenzol* und unsymmetrisches *Diphenyläthan*. *Tribromäthylen* (Siedepunkt 162,5° bei gewöhnlichem Druck; Siedepunkt 75° bei 15 mm Druck) reagirt mit *Benzol* und *Aluminiumchlorid* unter Bildung von *Diphenyläthylen*<sup>9)</sup> und *Triphenylmethan*. — Aus *Styroidibromid*, *Benzol* und *Aluminiumchlorid* entsteht *Dibenzyl*. Die wesentlichsten Ergebnisse der sehr ausgedehnten Untersuchung stellt Anschütz am Schlusse Seiner Abhandlung zusammen: 1) *Aethylenbromid* und *Aethylidenbromid* liefern mit *Benzol* und *Aluminiumchlorid* ohne Umlagerungen *Dibenzyl* und unsymmetrisches *Diphenyläthan*. 2) Die Synthese des *Anthracens*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 235, 299. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 561. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 672. —

<sup>4)</sup> Dasselbst 673 (*Dimethyläthylbenzol*). — <sup>5)</sup> Dasselbst. — <sup>6)</sup> JB. f. 1873, 358.

— <sup>7)</sup> JB. f. 1867, 673. — <sup>8)</sup> JB. f. 1884, 561. — <sup>9)</sup> JB. f. 1880, 475.

aus Acetylentetrabromid und Benzol spricht für die gegenseitige Bindung der Mesokohlenstoffatome. 3) In dem Dimethylantracen (Schmelzpunkt  $225^{\circ}$ ) sind die Methylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt. 4) Das Aluminiumchlorid spaltet Seitenketten der Methyl- und Aethylbenzole ab und überträgt sie auf andere Moleküle. Bei der Uebertragung bilden sich dieselben Methylbenzole, die auch aus dem Hexamethylbenzol durch Abbau entstehen. 5) Die bis jetzt erhaltenen Tetraphenyläthane sind identisch, es ist nur das symmetrische bekannt. 6) Aluminiumchlorid spaltet aus den Tetrabromäthanen und Vinyltribromid bei Gegenwart von Benzol Brom ab und es entsteht Brombenzol. 7) Schwefelkohlenstoff ist ein bei Synthesen mit Aluminiumchlorid mit großem Vortheil zu verwendendes Verdünnungsmittel. 8) Aethylidenchlorid und -bromid, Vinylbromid mit Benzol und Aluminiumchlorid geben Aethylbenzol, unsymmetrisches Diphenyläthan und Mesodimethylantracenyhydrür; ganz analog verläuft die Reaction mit Toluol und das aus diesem entstehende Tetramethylantracenyhydrür liefert mit Zinkstaub erhitzt ein neues Dimethylantracen.

A. Combes<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Acetylchlorid* untersucht. Wenn man jenes in das auf 45 bis  $50^{\circ}$  erwärmte Acetylchlorid einträgt, findet Chlorwasserstoffentwicklung statt und es scheidet sich ein weißer, fester Körper aus. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erhält man eine krystallinische Verbindung  $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ , welche sich mit Wasser zersetzt, trocken aber beständig ist. Trägt man sie vorsichtig in Wasser ein, so löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure vollkommen und Aether oder Chloroform entziehen der Lösung das *Acetylaceton*,  $CH_3CO-CH_2-CO-CH_3$ ; dieses ist leichter als Wasser, es siedet bei 136 bis  $137^{\circ}$  (750 mm); es vereinigt sich mit Natriumdisulfit; Acetylchlorid und Phosphortrichlorid verändern es nicht; durch Alkalien wird es in Essigsäure und Aceton gespalten. Brom wirkt energisch unter Bildung von Acetylbromid und Substitutions-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 874.

producten des Acetons. In saurer Lösung wird das Acetylaceton reducirt zu *Isoamylglycol*,  $C_5H_{10}(OH)_2$ . Phosphorpentachlorid liefert eine *Verbindung*  $C_5H_8Cl_2$ . — Die Umsetzung des Acetylchlorids mit Aluminiumchlorid verläuft nach der Gleichung  $6(C_2H_3OCl) + Al_2Cl_6 = 4HCl + (CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CCl_2-O-)_2Al_2Cl_4$ ; die Aluminiumchloridverbindung giebt mit Wasser die sich unter Kohlensäureabspaltung weiter zersetzende Säure  $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-COOH^1$ , deren Aether man, wie es scheint, indessen durch Einwirkung von Alkohol auf die Aluminiumchloridverbindung erhält.

E. Lellmann und O. Bonhöffer<sup>1)</sup> berichteten in einer vorläufigen Mittheilung über eine Methode, die Carboxylgruppe in *aromatische Kohlenwasserstoffe* einzuführen; diese beruht in der Einwirkung von *Diphenylharnstoffchlorid*<sup>2)</sup> auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid*. Aus Benzol entsteht derart *Benzoyldiphenylamin*,  $(C_6H_5)_2N-COCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2NCO-C_6H_5 + HCl$ , welches durch Erhitzen mit Salzsäure in *Benzoësäure* und Diphenylamin gespalten wird. Auf analoge Weise entsteht aus Toluol die *p-Toluylsäure*, aus m-Xylol die *Xylylsäure*,  $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[4]})$ , während p-Xylol nicht mit dem Chlorid reagirt.

L. Henry<sup>3)</sup> verglich die *Flüchtigkeit der Methylverbindungen* in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente und gelangte zu dem Schluss: „Bei gleichem Atomgewicht ist die Verminderung der Flüchtigkeit, welche der Eintritt eines negativen Elementes an Stelle von Wasserstoff im Methan bewirkt, um so gröfser, je negativer jenes Element ist und je mehr es sich also vom Wasserstoff entfernt.“

E. Lippmann<sup>4)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Benzoylsuperoxyd*<sup>5)</sup> auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* und fand, dafs dasselbe Wasserstoff entziehend wirkt. — Benzoylsuperoxyd wirkt auf *Benzol* nur bei höherer Temperatur; erhitzt man jene Körper auf 100 bis 140° im geschlossenen Rohr eine bis zwei Stunden, so

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3231. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 754. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 603. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 7, 521. — <sup>5)</sup> JB. f. 1870, 686.

entsteht Kohlensäure in einer der Gleichung  $(C_6H_5CO)_2O_2 = CO_2 + C_6H_5COOC_6H_5$  entsprechenden Menge. In der Benzollösung ist ein Harz, Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas *Diphenyl* enthalten. Das letztere entsteht indessen nicht aus dem Benzol, sondern durch Zersetzung des Superoxyds; seine Entstehung wurde auch beobachtet, als Benzoylsuperoxyd mit Quarzsand gemengt in ein erhitztes Rohr eingetragen wurde. — Erwärmt man 250 g *Toluol* mit 100 g Benzoylsuperoxyd, welche nach und nach eingetragen werden, auf dem Wasserbade, so entweichen 9 bis 9,5 Proc. Kohlensäure (auf Superoxyd berechnet). Nach dreistündigem Erwärmen wurde das *Toluol* abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge gekocht, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug andauernd mit Wasserdampf destillirt. Das mit Wasserdampf übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, destillirt und die Hauptmenge als bei 258 bis 262° destillirendes Oel erhalten, welches stark lichtbrechend ist und aromatisch riecht; specifisches Gewicht  $18^\circ = 1,0032$ . Analyse und Dampfdichte ergeben die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}$ . Mit Chromsäuregemisch oxydirt, lieferte der Kohlenwasserstoff neben Benzoësäure eine gegen 250° verkohlende, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Silbersalz käsigt, lichtbeständig und in Wasser ebenfalls schwer löslich ist. Der Kohlenwasserstoff wird als *Benzyliden-tolylen*,  $C_6H_4 - (-C_7H_8 - CH_2 -)$ , aufgefaßt. Aus *m-Xylol* wurde auf gleiche Weise durch Oxydation mit Benzoylsuperoxyd ein bei 260 bis 270° siedender Kohlenwasserstoff,  $C_{16}H_{16}$ , vom specifischen Gewicht  $d_{22^\circ} = 0,9984$ , gewonnen, welcher als *Dixylylen* bezeichnet wird.

Joh. Walter<sup>1)</sup> theilte die Beobachtung mit, daß über *Natriumamid* geleitete *Bromäthyl-* oder *Brombenzoldämpfe* sich mit demselben unter Bildung von *Aminen* umsetzen, deren Vorhandensein durch die Carbylaminreaction nachgewiesen werde.

H. Ad. Landwehr<sup>2)</sup> hat im Eisenchlorid ein Reagens gefunden, durch welches das Vorhandensein der *Hydroxylgruppe* nachgewiesen werden kann. — Man nimmt etwa zwei Tropfen

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 132. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2726.

einer 10procentigen Eisenchloridlösung auf 60 ccm Wasser; von dieser Lösung gießt man 10 bis 20 ccm in eine kleine weiße Porcellanschale und setzt die zu prüfende Substanz im Ueberschuß zu. Die eintretende Färbung ist schwefelgelb. Es geben diese Reaction alle Oxysäuren und alle in Wasser löslichen Alkohole und Kohlenhydrate, deren eine große Anzahl geprüft wurde. — Die Reaction bleibt aus bei Aether, bei alkoholfreien Estern, bei Fettsäuren, Oxalsäure, Fumar- und Maleinsäure.

### Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach L. Pebal<sup>1)</sup> krystallisirt das *Ferrocyanнатrium* nicht mit 12, sondern mit 10 Mol. Krystallwasser und hat daher die Zusammensetzung  $\text{Na}_4(\text{CN})_6\text{Fe} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Th. Hiortdahl<sup>2)</sup> hat folgende krystallographische Beobachtungen gemacht. — *Ferrocyanwasserstoffsäures Methylamin*,  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Krystalle, die am Lichte blau werden; tetragonal:  $a : c = 1 : 0,7889$ ; (111), (100); prismatisch nach (100); (111) :  $(\bar{1}\bar{1}1) = 63^\circ 33'$ ; (111) :  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 96^\circ 30'$ ; (111) : (100) =  $58^\circ 16'$ ; optisch ist es einaxig, negativ. — *Ferrocyanwasserstoffsäures Piperidin*,  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ist ein leicht lösliches, hellgelbes, an der Luft beständiges Salz; triklin:  $a : b : c = 0,6135 : 1 : 0,6081$ ;  $\alpha = 83^\circ 53'$ ,  $\beta = 90^\circ 36'$ ,  $\gamma = 88^\circ 4'$ ; (100), (010), (111),  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{3}1)$ , (110), (011); nach (010) tafelförmig; häufige Zwillinge, Zwillingsene (010); (010) : (110) =  $59^\circ 48'$ ;  $(0\bar{1}0) : (100) = 87^\circ 59'$ ; (010) :  $(11\bar{1}) = 63^\circ 58'$ ; (010) :  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 68^\circ 57'$ ;  $(11\bar{1}) : (110) = 40^\circ 6'$ . Die Aehnlichkeit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 165. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 251.



dieses Salzes mit dem monoklinen Ferrocyankalium ergibt sich, wenn man sie analog stellt; dann hat man für das letztere  $a : b : c = 0,5731 : 1 : 0,5689$  und  $\beta = 89^\circ 31'$ .

Nach Th. Salzer<sup>1)</sup> giebt eine concentrirte Chlorammoniumlösung, welche Chlorcalcium enthält, mit Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung; dieselbe enthält Cyan, Eisen, Calcium und Ammonium, ist also wohl *Ferrocyanammoniumcalcium*,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{CaCy}_6$ . Auch Magnesium-, nicht aber Baryumsalze verhalten sich ähnlich den Calciumsalzen.

Die Resultate einer von E. Mulder<sup>2)</sup> mitgetheilten Untersuchung über *Cyanbromid* sind folgende. Durch Erhitzen mit Aether läßt sich Cyanbromid nicht polymerisiren. Erhitzt man das letztere in geschlossener Röhre zuerst auf  $130^\circ$ , sodann auf  $135^\circ$ , so bildet sich eine amorphe, stark gefärbte Masse von der Zusammensetzung  $x\text{CNBr}$ . Durch andauerndes Erhitzen auf  $135^\circ$  entsteht eine geringe Menge eines nicht gefärbten, krystallisirten Körpers, welcher bei  $200^\circ$  noch nicht schmilzt und bei höherer Temperatur sublimirt. Bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt sich Bromcyan in geschlossener Röhre in Gegenwart einer geringen Menge Brom; das *polymere* Bromcyan ist amorph und schwach gelb gefärbt, es wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter Bildung von Brom, Cyansäure und Kohlensäure. Bei der Polymerisation vermuthet Mulder die Mitwirkung des Broms in der Weise, daß es sich zunächst mit Cyanbromid vereinige, worauf die der Polymerisation vorhergehende Bildung dunkelgefärbter Tröpfchen hindeute; er schreibt der neuen Verbindung die Formel  $\text{N}_3\text{C}_3 \cdot 3\text{Br} \cdot \text{NCBr}$  zu. Sie verändert sich mit der Zeit, indem ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung von Wasser zunimmt.

Die Abhandlung von P. Klason<sup>3)</sup> über das Radical *Cyanur* und deren Verbindungen mit Halogenen ist schon<sup>4)</sup> nach einer an anderer Stelle erfolgten Veröffentlichung berücksichtigt. Hinzuzufügen ist, daß dem aus Cyanurjodid durch Erhitzen entstehen-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1697. — <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 84. — <sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 34, 152. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 601; woselbst P. Claësson (wie im betreffenden Original) steht.



den *Paracyan* oder *Cyanur* nicht die Formel  $(\text{CN})_3$ , sondern  $(\text{CN})_3 \equiv (\text{CN})_3$  zuerkannt wird.

A. Senier<sup>1)</sup> hat die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehenden *Cyanursäuren*<sup>2)</sup> untersucht. Derselbe fand, daß die  $\alpha$ -Cyanursäure gewöhnliche Cyanursäure ist, daß die größere Löslichkeit jener im Alkohol durch das Anhaften minimaler Mengen fremder Körper bedingt ist, und daß dieselben sowohl durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol als auch durch Ueberführung in das Baryumsalz entfernt werden können. 100 g Alkohol lösen bei 21 bis 24° 0,100 g Cyanursäure. — Die  $\alpha$ -Cyanursäure enthält aus Wasser umkrystallisirt 2 Mol. Wasser wie gewöhnliche Cyanursäure. — Sowohl  $\alpha$ -Cyanursäure als gewöhnliche Cyanursäure liefern bei Gegenwart von grossem Ueberschuß an Ammoniak das *Silbersalz*,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OAg})_2(\text{ONH}_4)\text{H}_2\text{O}$ , bei Gegenwart von wenig Ammoniak das *Silbersalz*,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OAg}_3)\text{H}_2\text{O}$ . — Derselbe erhielt aus  $\alpha$ -Cyanursäure und gewöhnlicher Cyanursäure durch Zutropfen von Barytwasser zur siedenden Lösung der Säuren bis zur Trübung *Baryumsalze* von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{Oba})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwendung größerer Mengen Barytwasser erhält man baryumreichere Salze. — Die vermeintlichen Unterschiede der beiden Säuren existiren daher nicht.

Derselbe<sup>3)</sup> hat auch die  $\beta$ -Cyanursäure<sup>4)</sup> untersucht und sie gleichfalls identisch mit *gewöhnlicher Cyanursäure* befunden. — Die aus Wasser wiederholt umkrystallisirte Säure gab beim Erhitzen Cyansäure, wie gewöhnliche Cyanursäure, die nicht weiter gereinigten Präparate der  $\beta$ -Cyanursäure indessen nicht. — Mit Phosphorpentachlorid giebt die  $\beta$ -Cyanursäure Cyanurchlorid. — Das in warmer, concentrirter Natronlauge schwer lösliche, für Cyanursäure charakteristische Natronsalz beobachtete Derselbe auch bei der  $\beta$ -Cyanursäure. — Gereinigte  $\beta$ -Cyanursäure enthält wie gewöhnliche Cyanursäure 2 Mol. Wasser, welche dieselbe unter 120° verliert. — Die größere Löslichkeit der  $\beta$ -Cyanur-

1) Ber. 1886, 1646; Chem. Soc. J. 49, 693. — 2) Herzig, JB. f. 1878, 334. — 3) Ber. 1886, 2022; Chem. Soc. J. 49, 743. — 4) JB. f. 1878, 335.

säure nimmt ab, je reiner sie wird; sie ist durch eine Verunreinigung bedingt. — Auch das Baryumsalz,  $C_3N_3(OH)_2O \cdot Ba \cdot H_2O$ , konnte aus der  $\beta$ -Cyanursäure dargestellt werden.

A. W. Hofmann<sup>1)</sup> hat neue Untersuchungen über die *Cyanursäureäther* mitgeteilt. — *Normaler Trimethylcyanursäureäther*,  $(CN)_3(OCH_3)_3$ , wurde dargestellt durch Eintragen von *Cyanurchlorid*, (1 Mol.) in eine Lösung von Natrium (3 At.) in der 10- bis 15fachen Menge absoluten Methylalkohols; die vom Kochsalz filtrirte Lösung wird bei möglichst niedriger Temperatur verdampft. Zur Entfernung von Natriumalkoholat nimmt man aus dem Rückstande den Cyanuräther mit Aether auf und gewinnt auch aus dem Kochsalz noch erhebliche Mengen desselben durch Extraction mit Aether. Aus siedendem Wasser krystallisirt, schmilzt der Aether bei  $135^\circ$ ; er siedet bei  $265^\circ$  unter geringer Zersetzung; bei längerem Kochen findet die Umwandlung in den Isoäther vom Siedepunkt  $274^\circ$  statt. Der normale Aether löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und wird durch Ammoniak unverändert gefällt. Mit Salzsäure gekocht, zerfällt er in Chlormethyl und Cyanursäure; diese Spaltung bewirkt auch Kochen mit Alkalien. — A. Föck untersuchte das *Cyanurchlorid* krystallographisch; es ist monosymmetrisch:  $a : b : c = 1,0176 : 1 : 1,5010$ ;  $\beta = 83^\circ 50'$ . Beobachtete Flächen (001), (110), (011), ( $\bar{1}01$ ); dieselben sind anfangs glänzend, werden indessen bald trübe. Beobachtete Winkel:  $(110) : (1\bar{1}0) = 90^\circ 40'$ ;  $(001) : (110) = 85^\circ 40'$ ;  $(001) : (\bar{1}01) = 60^\circ 9'$ ;  $(\bar{1}10) : (\bar{1}01) = 55^\circ 24'$ ;  $(011) : (001) = 56^\circ 10'$ ;  $(001) : (110) = 50^\circ 53'$ ;  $(011) : (\bar{1}10) = 56^\circ 32'$ ;  $(011) : (\bar{1}01) = 73^\circ 56'$ . Spaltbarkeit vollkommen nach ( $\bar{1}01$ ). Ebene der optischen Axen  $\perp$  zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie wenig geneigt gegen die Normale zur Fläche ( $\bar{1}01$ );  $2E = 28^\circ 0'$  für Natriumlicht. Dispersion der optischen Axen gering,  $\rho < v$ . Horizontale Dispersion nicht merklich. — *Normales Trimethylcyanurat* krystallisirt aus Aether rhombisch. Beobachtete Formen: (110), (010), (001);  $110 : 1\bar{1}0 = 59^\circ 30'$  bis  $60^\circ 30'$ ; spaltbar nach (001);

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2061.

optische Axenebene (010); erste Mittellinie = Axe  $c$ ; optischer Axenwinkel  $2E = 14^\circ 45'$ ; für Natriumlicht, Dispersion  $\rho < v$ . — *Normales Trimethylsulfocyanurat* (Schmelzpunkt  $189^\circ$ ) krystallisirt aus Eisessig hexagonal. Beobachtete Formen (0001) und (10 $\bar{1}$ 0); spaltbar nach (0001). Die Aehnlichkeit der Krystallform bei Trimethylcyanurat und Trimethylsulfocyanurat kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die beiden Körper eine analoge Constitution besitzen. — *Trimethylisocyanurat*, Schmelzpunkt  $176^\circ$ , krystallisirt aus Alkohol monosymmetrisch:  $a : b : c = 1,1606 : 1 : 0,6092$ ;  $\beta = 69^\circ 34'$ ; beobachtete Formen: (010), (100), (110), (210), (011); Winkel: (110):(110) =  $94^\circ 48'$ ; (011):(0 $\bar{1}$ 1) =  $59^\circ 26'$ ; (100):(011) =  $72^\circ 21'$ ; (110):(011) =  $55^\circ 20'$ ; ( $\bar{1}$ 10):(011) =  $81^\circ 10'$ ; (100):(210) =  $28^\circ 37'$ ; (011):( $\bar{2}$ 10) =  $91^\circ 28'$ . Durch partielle Verseifung des Trimethylcyanursäureäthers entsteht *normale Dimethylcyanursäure*,  $(CN)_3(OCH_3)_2OH$ ; zu deren Darstellung trägt man 15 g Trimethyläther in eine Lösung von 2 g Natrium in 15 g absolutem Methylalkohol und erhitzt die Mischung im geschlossenen Rohre  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $100^\circ$ . Das ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigte *dimethylcyanursäure Natrium*,  $(CN)_3(OCH_3)_2ONa$ , liefert, in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Essigsäure die Dimethylcyanursäure in kleinen sechsseitigen Blättchen. Dieselbe kann aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden; beim Eindampfen der Lösungen findet Zersetzung statt unter Bildung von Cyanursäure. In Aether ist die Säure unlöslich; in verdünntem Ammoniak ist sie leicht und unverändert löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat eingedampft ein rosaroths Kupfersalz. Die Lösung des Natriumsalzes liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag des Silbersalzes. Die Säure schmilzt unter Zersetzung zwischen  $160$  und  $180^\circ$ . — *Dimethylcyanursäure* entsteht auch durch Kochen des Trimethyläthers mit Barythydrat und außerdem aus *Trimethylsulfocyanurat*, indem man 3 g desselben (1 Mol.) mit einer Lösung von 1,3 g Natrium (4 At.) in 15 g Methylalkohol  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade digerirt; beim Erkalten scheiden sich verfilzte Nadeln des dimethylcyanursäuren Natriums aus. Daneben entsteht Natrium-methylmercaptan und etwas freies Methylmercaptan. Das wahr-

scheinlich hier als Zwischenproduct gebildete Trimethylcyanurat konnte nicht gefasst werden. Dimethylcyanursäure entsteht auch bei der Darstellung des Trimethyläthers aus Cyanurchlorid und Natriummethylat, unter Anwendung einer grossen Menge des letzteren. — Wird die Dimethylcyanursäure im Oelbade langsam erwärmt, so erweicht sie bei 165 bis 170°; wenige Grade höher findet lebhafte Reaction unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung statt; das Reactionsproduct löst sich in kaltem Ammoniak zum grössten Theil auf, während *Trimethylisocyanurat* vom Schmelzpunkt 175° zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung fallen Säuren die *Dimethylisocyanursäure*<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 222°. Diese Säure entsteht auch im Kleinen durch Einwirkung von Jodmethyl auf cyanursaures Silber und, analog der als Diäthylisocyanursäure zu bezeichnenden Verbindung<sup>2)</sup>, durch langsames Erhitzen von *Methylharnstoff* in einer Retorte, bis eine Probe des Retorteninhalts krystallinisch erstarrt. Das zuerst zähflüssige Destillat und der Destillationsrückstand liefern aus Alkohol krystallisirt die Säure vom Schmelzpunkt 222°; auf diese Weise erhält man bis 40 Proc. der theoretischen Ausbeute. Nach Fock krystallisirt Dimethylisocyanursäure monosymmetrisch, aus Wasser in dünnen Blättchen nach der Basis, welche nach der Orthodiagonale verlängert sind;  $a : c = 76^{\circ} 30'$ ; optische Axenebene ist die Symmetrieebene; erste Mittellinie fast normal zur Basis. Scheinbarer Axenwinkel circa 80°. — Ein *Silbersalz*,  $C_3Ag(CH_3)_2N_3O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , der *Dimethylisocyanursäure* erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat; bei 120° wird es wasserfrei. — Lässt man den Trimethylcyanursäureäther mit Ammoniak einige Tage stehen, so bildet sich der *Dimethyläther der normalen Amidocyanursäure*<sup>3)</sup>,  $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$ , welcher bei 217 bis 220° schmilzt (frühere Beobachtung 212°). Die Lösung dieses Aethers in verdünnter Salpetersäure giebt mit Silbernitrat das aus siedendem Wasser in vierseitigen Platten krystallisirende *Silbersalz*,  $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2 \cdot AgNO_3$ . In Salz-

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 663. (Dimethylcyanursäure). — <sup>2)</sup> JB. f. 1856, 700. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1870, 408.

säure gelöst, giebt Platinchlorid Blättchen des in Wasser ziemlich löslichen, in Alkohol und Aether weniger löslichen *Platinsalzes*,  $2[(\text{CN})_3(\text{OCH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}] \cdot \text{PtCl}_4$ . Das Goldsalz fällt ölig aus und erstarrt krystallinisch. Schmilzt man den Aether, so erleidet er unter bedeutender Wärmeabgabe eine Umwandlung in die *isomere* Verbindung, welche unlöslich ist in Salzsäure und durch Natronlauge in der Wärme gespalten wird in Ammoniak, Methylamin und Carbonat. — *Normales Triäthylcyanurat*<sup>1)</sup>, wie die Methylverbindung (aus 9 g Natrium in absolutem Alkohol und 25 g Cyanurchlorid) dargestellt, schmilzt bei 29 bis 30° und destillirt unzersetzt bei etwa 270°. Nach zweistündigem Kochen ist es in die bei 95° schmelzende Isoverbindung umgewandelt. — Normales Triäthylcyanurat entsteht auch beim 1¼stündigen Kochen des Trimethylcyanurats (10 g) mit Natrium (4 g) in 50 bis 60 g absolutem Alkohol; und ebenfalls aus Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) und Natriumalkoholat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung bei kurzem Kochen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung findet Bildung der Diäthylcyanursäure statt. — *Isotriäthylcyanurat* (Schmelzpunkt 95°) krystallisirt nach Fock rhombisch:  $a : b : c = 0,9719 : 1 : 0,9325$ . Beobachtete Formen: (010), (110), (210), (011), (012), (101). Beobachtete Winkel:  $(110) : (1\bar{1}0) = 88^\circ 22'$ ;  $(011) : (0\bar{1}1) = 86^\circ$ ;  $(210) : (2\bar{1}0) = 51^\circ 47'$ ;  $(012) : (0\bar{1}2) = 49^\circ 54'$ ;  $(101) : (\bar{1}01) = 87^\circ 37'$ ;  $(011) : (110) = 61^\circ 35'$ ;  $(011) : (210) = 72^\circ 31'$ ;  $(012) : (110) = 73^\circ 15'$ ;  $(012) : (210) = 79^\circ 26'$ ;  $(101) : (110) = 60^\circ 24'$ ;  $(101) : (210) = 51^\circ 36'$ ; Spaltbarkeit nach (010); optische Axenebene (001); erste Mittellinie = Axe  $b$ ;  $2E = \text{ca. } 60^\circ$ ; Dispersion  $\rho > v$ . — *Normale Diäthylcyanursäure*,  $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ ,<sup>2)</sup> wurde gewonnen aus dem Triäthyläther durch längeres Kochen mit Barythydrat, oder leichter aus Trimethylcyanurat oder Trimethylsulfocyanurat durch Einwirkung von Natriumäthylat (siehe oben); sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether, aus Wasser krystallisirt sie in dicken Tafeln. Durch Alkalien wird sie in der Wärme zersetzt. Das *Silbersalz* ist

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 472; f. 1884, 477; f. 1885, 603; dieser JB. S. 525. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1885, 604, 606.

gelatinös; mit ammoniakalischer Kupferlösung entsteht ein rosafarbiges Kupfersalz. (Mulder erhielt dieses nicht.) Der Schmelzpunkt der Säure variirt zwischen 160 bis 180°, sie erleidet in der Wärme eine Umwandlung in die *Diäthylisocyanursäure*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 175°) und zugleich entsteht etwas Triäthylisoäther (Schmelzpunkt 95°) neben Aethylcyanat. Nach Fock krystallisirt die *Isodiäthylcyanursäure* in kleinen Nadeln hexagonal-rhombödrisch, tetartoödrisch:  $a : c = 1 : 0,6271$ . Beobachtete Formen:  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10.\bar{9}.\bar{1}.4)$ . Beobachtete Winkel:  $(1.9.\bar{1}0.4) : (10.\bar{9}.\bar{1}.4) = 81^\circ 31'$ ;  $(11\bar{2}0) : (1.9.\bar{1}0.4) = 42^\circ 10'$ ;  $(2\bar{1}\bar{1}0) : (1.9.\bar{1}0.4) = 75^\circ 40'$ ;  $(\bar{1}2\bar{1}0) : (1.9.\bar{1}0.4) = 60^\circ 29'$ . — *Diäthyläther der normalen Amidocyanursäure*,  $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ <sup>2)</sup>, aus Triäthylcyanurat und Ammoniak, bildet zarte, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 97°; er verhält sich wie die analoge Methylverbindung. Fällt man die wässerige Lösung des Amidoäthers mit Silbernitrat, löst die Fällung in Alkohol und schlägt sie sodann mit Aether nieder, so entsteht die bei 175 bis 177° schmelzende *Silbernitratverbindung*  $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Die Lösung des Aethers in Salpetersäure giebt mit Silbernitrat eine Fällung, welche aus Wasser krystallisirt, schon bei etwa 100° schmilzt und die Zusammensetzung  $2[(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2] \cdot \text{AgNO}_3$  hat. — Ammoniak wirkt unter Druck in der Wärme auf den Diäthyläther der Amidocyanursäure unter Bildung des Melamins. Ein Zwischenproduct, der *Aethyläther der Diamidocyanursäure*,  $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$ , wurde erhalten durch längeres Stehen des Diäthyläthers mit concentrirtem Ammoniak; es hatten sich Krystalle vom Schmelzpunkt 190 bis 200° abgesetzt. Eine Silbernitratverbindung des Aethyläthers bildet feine Nadeln. Ein Platinsalz, welches durch Wasser zerlegt wird, entsteht beim Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung über Schwefelsäure. — Aus Cyanurchlorid und Natriumpropylat entsteht das *normale Tripropylcyanurat*; ein schweres, dickes, bei 0° erstarrendes Oel. Dasselbe ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig; unter einem solchen von 76 mm siedet es bei

<sup>1)</sup> JB. f. 1856, 700; f. 1858, 239. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 408.

220°. Längere Zeit gekocht, geht es in die Isoverbindung über. *Normales Triamylcyanurat*, aus Natriumamylat und Cyanurchlorid, wurde nur als schweres, nicht unzersetzt destillirendes Oel erhalten. *Triphenylcyanurat*<sup>1)</sup> stellt, aus Natriumphenylat und Cyanurchlorid erhalten, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 224° vor; es destillirt beinahe unzersetzt, eine Umwandlung in das Isocyanurat durch Einwirkung der Wärme gelang nicht. Auch gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt es in Phenol und Cyanursäure.

A. W. Hofmann<sup>2)</sup> vertritt Seine früher geäußerte<sup>3)</sup> Ansicht über die Constitution der *Cyanursäure* und des *Melamins* gegenüber der Auffassung von Rathke<sup>4)</sup>. Die von Letzterem angeführte Bildung des *Thiammelins* aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff findet nach Ihm ihren ungezwungenen Aus-

druck in der Gleichung  $(\text{NH}_2)\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N} + \text{HS}-\text{CN} =$

$(\text{NH}_2)\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{C}(\text{SH})=\text{N}$ . Die von Rathke ebenfalls erwähnte Bildung der *Melanurensäure* aus Dicyandiamid, Kohlensäure und Ammoniak bietet einer Erklärung Schwierigkeiten, indessen ist nach Hofmann die Frage nach der Identität jener Säure mit der auf anderem Wege erhaltenen Melanurensäure noch offen. — Das *chlorirte Methylisocyanurat*<sup>5)</sup> wird am besten durch Erhitzen des Trimethylisocyanurats (3 g) mit Phosphorpentachlorid (12 g) im Rohr während sechs bis acht Stunden auf 220 bis 230° gewonnen; nach Absaugen des gleichzeitig gebildeten Phosphortrichlorids und einem in demselben gelösten, widerlich riechenden zähen Harz bleibt jene Verbindung zurück und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Vollkommen rein bildet sie sechsseitige Blättchen vom Schmelzpunkt 184° (frühere Beobachtung 164°). Sie ist in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol leicht löslich, dagegen schwer löslich in Ligroin und Wasser. Sie destillirt unzersetzt weit über 300°. — Erhitzt man das chlorirte Methylisocyanurat mit

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 525. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2084; Berl. Akad. Ber. 1886, 925. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 635. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 632 f. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 636.



Wasser auf  $100^{\circ}$ , so entsteht Salzsäure, *Methaldehyd* und *Cyanursäure*,  $(\text{CONCH}_2\text{Cl})_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + 3\text{CH}_2\text{O} + (\text{CNOH})_3$ ; um die Bildung der letzteren zu deuten, muß man eine Umlagerung annehmen, wenn sie als die normale Säure aufgefaßt wird. Ammoniak bewirkt dieselbe Spaltung bei  $100^{\circ}$ ; der Methaldehyd wird zugleich in *Hexamethylentetramin*<sup>1)</sup> übergeführt. Mit Anilin findet bei gelindem Erwärmen eine äußerst heftige Reaction statt, ohne krystallisierende Producte zu liefern. Durch concentrirte Salpetersäure oder Permanganat in alkalischer Lösung wird Trimethylisocyanurat oxydirt zu *Dimethylisocyanursäure*. — Während Hofmann<sup>2)</sup> durch Umsetzung des Silbercyanurats mit Jodmethyl nur Trimethylisocyanurat erhielt, theilte Ponomareff<sup>3)</sup> mit, daß Er die Entstehung auch des normalen Aethers beobachtete, welchen Er durch die Quecksilberchloridverbindung reinigte und welcher mit Alkali geschmolzen kein Methylamin gab. Der darauf von Hofmann wiederholte Versuch führte zu der Beobachtung, daß auch das *Trimethylisocyanurat* mit *Quecksilberchlorid* eine Verbindung  $(\text{CO})_3(\text{NCH}_3)_3 \cdot \text{HgCl}_2$  eingeht; dieselbe bildet lange, prismatische Krystalle und fällt beim Mischen der wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Isoäther aus. Die Quecksilberverbindung des Isoäthers ist leichter löslich als die des normalen Aethers; 100 g Wasser von  $15^{\circ}$  lösen 2,68 g der ersteren und 0,95 der letzteren. — Um die Constitution der *Dimethyl-* und *Diäthylisocyanursäure* festzustellen, hat Hofmann die Silbersalze derselben mit Jodalkylen behandelt und die entstehenden Aether untersucht. Dimethylcyanursaures Silber gab durch Umsetzung mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nur Trimethylisocyanurat. Der Schluß, daß danach die Säure eine Imidverbindung sei, ist unsicher, weil die normalen Methylcyanursäureäther sehr leicht in die Isoäther übergehen. Der Versuch mit dem diäthylisocyanursauren Silber und Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur gab neben *Triäthylisocyanurat* eine dickflüssige Mutterlauge von der Zusammensetzung eines Triäthyläthers. Um das Vorhanden-

<sup>1)</sup> JB. f. 1867, 500; f. 1875, 463; f. 1884, 1024 (Hexamethylenamin). —

<sup>2)</sup> JB. f. 1885, 635. — <sup>3)</sup> Daselbst, 602 f.



sein eines asymmetrischen Aethers in derselben festzustellen, wurde sie, welche in Ammoniak unlöslich war, mit Salzsäure auf 100° erhitzt; es entstand derart neben Triäthylcyanurat *Diäthylisocyanursäure*, woraus sich auf das Vorliegen eines *asymmetrischen Triäthyläthers* schließen liefs. Die Constitution desselben und der Diäthylisocyanursäure wäre dann durch folgende Formeln auszudrücken:  $[\text{CH}_3\overset{|}{\text{N}}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{N}-]=[-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-]$  und  $[\text{CH}_3\overset{|}{\text{N}}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-]=[-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-]$ .

Von P. Klason<sup>1)</sup> wurde eine Untersuchung über *Cyanursäure*, *Di-* und *Trithiocyanursäure* veröffentlicht. — *Trithiocyanursäure*<sup>2)</sup> stellt Derselbe dar durch Eintragen von gepulvertem Cyanurchlorid (1 Mol.) in eine concentrirte wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat; anfangs wird gelinde erwärmt, dann verläuft die Reaction gleichmäfsig weiter. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat reagirt kaum mit Cyanurchlorid, selbst nicht bei 140°. Die Säure fällt aus verdünnter Lösung des Kaliumsalzes in gelblichen, kleinen Prismen, aus concentrirter Lösung amorph aus; sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser spurenweise in Rhodanwasserstoff, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° giebt sie Cyanursäure, durch Permanganat und Salpetersäure wird sie ebenfalls in diese verwandelt. Die Säure selbst giebt keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber die Lösung des Kaliumsalzes, welche mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung einen weissen Niederschlag und auch in verdünnter Lösung eine gelbe Lösung giebt. Bei andauerndem Erhitzen der Säure im siedenden Quecksilberbade entweicht neben wenig Rhodanwasserstoff Schwefelkohlenstoff und es bleibt eine pulverförmige grüne Masse, das *Melem*<sup>3)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$ , zurück;  $4(\text{CNSH})_3 = 6\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$ . — Folgende Salze der Trithiocyanursäure wurden untersucht. *Tertiäres Kaliumsalz*,  $\text{K}_3\text{S}_3(\text{S N})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus alkoholischer Lösung als Oel, wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol krystallinisch, schmilzt bei 350° und giebt beim Schmelzen Rhodankalium. *Primäres Kaliumsalz*,  $3[\text{KH}_2\text{S}_3(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{HS})_3(\text{CN})_3$ , kry-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2], 33, 116. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 614. — <sup>3)</sup> Siehe Klason diesen JB. S. 541.

stallisirt in Prismen, wenn das tertiäre Salz in Lösung mit einer Säure versetzt wird, bis die anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet; es wird durch Wasser zersetzt. *Secundäres Baryumsalz*,  $\text{BaHS}_3(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in gelben, glänzenden Krystallen aus der mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Ammoniaksalzes; es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich. *Secundäres Strontiumsalz*,  $\text{SrHS}_3(\text{CN})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ist leichter löslich in Wasser; es bildet grofse Krystalle. *Secundäres Calciumsalz*,  $\text{CaHS}_3(\text{CN})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bildet leicht lösliche, gelbliche Prismen. Die *Blei- und Silbersalze* sind eigelb, ohne constante Zusammensetzung. *Methylthiocyanurat* aus Cyanurchlorid und Natriumthiomethyl hat die von Hofmann beobachteten Eigenschaften<sup>1)</sup>. *Aethylthiocyanurat*, auf analoge Weise dargestellt, bildet grofse, farb- und geruchlose Tafeln vom Schmelzpunkt  $27^\circ$ ; es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und destillirt fast unzersetzt bei etwa  $350^\circ$ . *Amyltrithiocyanurat* ist ein Oel; *Phenyltrithiocyanurat* krystallisirt aus Eisessig in Prismen vom Schmelzpunkt  $97^\circ$ ; *p-Tolyltrithiocyanurat* in Krystallen vom Schmelzpunkt  $114^\circ$ . Sämmtliche Aether werden bei  $140^\circ$  durch Salzsäure gespalten in Cyanursäure und Sulfhydrate. — *Cyanurdisulfid*,  $(\text{CN})_3\text{S}_2(\text{CN})_3$ , entsteht bei der Einwirkung von Jod (3 At.) auf in Ammoniumcarbonat gelöste Trithiocyanursäure (1 Mol.); mit Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff. — Aus dem tertiären *Kaliumsalz der Trithiocyanursäure* (1 Mol.) und *monochloressigsäurem Kalium* (3 Mol.) entsteht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die *Cyanurtrithioglycolsäure*<sup>2)</sup> oder *Rhodanuressigsäure*,  $(\text{CN})_3(\text{SCH}_2\text{COOH})_3$ . — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure und läfst, nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorkaliums, bei  $30$  bis  $40^\circ$  abdunsten, so entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelverbindungen; es entsteht Persulfocycansäure und schließlicb bleibt eine dickflüssige, braungelbe Masse, welche in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum eine allmähliche Ausscheidung von *dithiocyanur-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 403; f. 1885, 614. — <sup>2)</sup> JB. f. 1865, 347; 1881, 675.

saurem Baryum in geringer Menge liefert. *Dithiocyanursäure*,  $(\text{CN})_3\text{OH}(\text{SH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist in siedendem Wasser löslich und krystallisiert in Schuppen; das Krystallwasser verliert sie bei  $100^\circ$  und im Vacuum. Sie ist löslich in Alkalien und Ammoniak; durch Salzsäure wird sie bei  $130^\circ$  zerlegt, durch Permanganat und Salpetersäure in Cyanursäure übergeführt. Die Säure sublimiert; auf  $360^\circ$  erhitzt, liefert sie Schwefelkohlenstoff und einen melamartigen Körper. Das *primäre Kaliumsalz*,  $\text{KH}_2\text{S}_2\text{O}(\text{CN})_3$ , krystallisiert in glänzenden mikroskopischen Prismen. Das *secundäre Baryumsalz*,  $\text{BaHS}_2\text{O}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser schwer löslich. Mit Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Kaliumsalzes amorphe Fällungen. — Durch Einwirkung von Jod auf Dithiocyanursäure in kalter, wässriger Lösung entsteht das unbeständige *Oxycyanurdisulfid*,  $\text{HO}(\text{CN})_3\text{S}_4(\text{CN})_3\text{OH}$ , ein weißes, aus glänzenden Krystallen bestehendes Pulver. — An die Bemerkung, daß auch die vorstehenden Beobachtungen die Auffassung der Cyanursäure als Hydroxylverbindung berechtigen, knüpft Klason eine Discussion über die Constitution des *Dicyandiamids*

an, welche Er durch die Formel  $\text{NH}_2 - \overline{\text{C}=\text{N} - \text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}}$  ausdrückt. — Nach Ihm liegt in dem *Cyamelid* die *Isocyanursäure* vor. *Cyansäure* und *Thiocyansäure* sind als Nitrile vorhanden bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aether, mit welchen sie lose Verbindungen eingehen; im freien Zustande dagegen existiren sie als Imide. In concentrirten Lösungen, besonders bei höheren Temperaturen, hat man beide Verbindungen, Nitrile und Imide, neben einander wegen der stattfindenden Dissociation. Dasselbe ist bei den Dicyanverbindungen der Fall, und bei diesen ist der Uebergang der Formen in einander wegen der größeren physikalischen Unterschiede derselben leichter zu beobachten. Bei den Tricyanverbindungen verläuft der Uebergang viel schwieriger. Nähere Mittheilungen über diese äußerst interessanten Verhältnisse sind in Aussicht gestellt. — *Cyansäure* polymerisirt sich in ätherischer Lösung zu *Cyanursäure*; eine gut gekühlte Lösung von Kaliumcyanat wurde mit Aether übergossen und vorsichtig Salzsäure unter Umschütteln zugesetzt. Der Aether nimmt Cyan-

säure auf und bindet dieselbe; beim Verdunsten derselben entstehen Cyanursäure und nur Spuren von Cyamelid. — Klason fand ferner, daß *Methylcyanurat*, aus Cyanurchlorid und Natriummethylat gewonnen, identisch ist mit dem durch Polymerisation entstehenden<sup>1)</sup> Aether. Das analog dargestellte *Aethylcyanurat* vom Schmelzpunkt 29° siedet unzersetzt bei etwa 275°. Er vermuthet, daß eine Verunreinigung des Aethers die Beobachtung Mulder's<sup>2)</sup>, nach welcher eine Umwandlung des normalen Aethers in den Isoäther bei 250° stattfinden soll, bedinge. — *Amylcyanurat*, aus Cyanurchlorid und Natriumamylat erhalten, ist ein dickflüssiges, farb- und geruchloses Oel, welches bei — 18° nicht fest wird und größtentheils unzersetzt über 360° destillirt; es entsteht dabei etwas Amylisocyanat, aber kein Isocyanurat. Hofmann's Amylverbindung<sup>3)</sup> ist nicht mit der vorliegenden identisch. *Phenylcyanurat*, aus dem Chlorid gewonnen, ist identisch mit der durch Polymerisation entstehenden Verbindung<sup>4)</sup>; auch dieses erleidet erhitzt keine Umwandlung in die Isoverbindung.

Nach A. Senier<sup>5)</sup> setzt sich *Cyanurchlorid* mit *Natriumacetat*, wenn diese Verbindungen im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 100° erhitzt werden, zum Theil im Sinne der Gleichung  $(\text{CNCl})_3 + 3\text{CH}_3\text{COONa} = (\text{CNO Na})_3 + 3\text{CH}_3\text{COCl}$  um, es entstehen *Acetylchlorid* und cyanursaures Natrium. Mit Silberacetat wurde keine Umsetzung beobachtet; *Natriumformiat* dagegen wirkt analog:  $(\text{CNCl})_3 + 3\text{HCOONa} = (\text{CNO Na})_3 + 3\text{CO} + 3\text{HCl}$ ; das in erster Linie gebildete Formylchlorid wird indessen zersetzt in Kohlenoxyd und Salzsäure. Auch *Natriumbenzoat* wirkt analog, und zwar entstehen 88 Proc. der theoretischen Menge Benzoylchlorid. Cyanurchlorid und *Benzamid* geben, mehrere Stunden auf 100° erhitzt, Cyanursäure und *Benzonitril*, entsprechend der Gleichung  $(\text{CNCl})_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 = (\text{CNOH})_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 3\text{HCl}$ . — Analog dem Triacetylcyanurat entsteht aus *Silbercyanurat* und *Benzoylchlorid*, wenn dieselben in berechneter Menge acht bis zehn Stunden auf 100° erhitzt werden,

<sup>1)</sup> JB. f. 1870, 407. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 472. — <sup>3)</sup> JB. f. 1870, 409. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1885, 607. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 310; Chem. Soc. J. 49, 311.

*Tribenzoylcyanurat*,  $(\text{CNOCOC}_6\text{H}_5)_3$ . Zur Reindarstellung desselben wurde das Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, aus diesem unkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Chloroform schwer löslich, in Aether unlöslich, sie zersetzen sich beim Erhitzen und geben mit Wasser gekocht oder im Rohr erhitzt Cyanursäure und Benzoësäure. Eine Umsetzung des Melamins mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ebenso des Cyanurchlorids mit Silbercyanurat und Melamin wurde nicht beobachtet.

E. Mulder<sup>1)</sup> bestimmte in dem Einwirkungsproduct von *Cyanchlorid* auf *Natriumalkoholat* die Menge des *Cyanursäure-Aethyläthers* nach verschiedenen Methoden: durch Fällung mit Brom oder mit Quecksilberchlorid, durch Verseifung mit Natriumcarbonat und Chlorwasserstoffsäure. Seine Beobachtungen ergeben, daß die Menge des Cyanursäureäthers sich bei längerem Stehen der in Reaction tretenden Verbindungen vermehrt, woraus Er auf das Vorhandensein von Cyansäureäther in dem Rohproduct schließt. Cyanursäureäthyläther absorbirt 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff und scheint dabei in Diäthylcyanursäure und Aethylcyanursäure überzugehen; ebenso absorbirt Diäthylcyanursäure 1 Mol. Chlorwasserstoff und geht in Aethylcyanursäure über. Cyanursäureäthyläther ist sehr leicht löslich in Jodäthyl; er wird auch durch stark verdünntes Ammoniak in *Amidocyanursäure-Aethyläther*<sup>2)</sup> verwandelt.

M. Striegler<sup>3)</sup> hat die *Melanurensäure*<sup>4)</sup> untersucht. Dieselbe wurde aus *Melam*<sup>5)</sup> gewonnen und letzteres durch Erhitzen von Rhodanammonium (400 g) im hessischen Tiegel während vier Stunden, bis die Masse gelb geworden und sie keine flüchtigen Producte mehr entwickelte, dargestellt. 100 g rohes Melam wurden in einem großen Kolben nach und nach mit 300 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann im Sandbade erhitzt und die bei etwa 190° stattfindende Reaction circa fünf Minuten unterhalten;

---

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 99. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 408. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 161. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 621. — <sup>5)</sup> Siehe Klason, diesen JB. S. 541.

nach dem Erkalten wurde die Lösung in 1 Liter Wasser gegossen, worauf das Sulfat der Melanurensäure auskrystallisirt. Dieses wird durch Kochen mit concentrirtem Ammoniak in das *neutrale Ammoniumsalz der Melanurensäure*,  $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 \cdot 5H_2O$ , (verfilzten Nadeln) übergeführt, welche an der Luft unter Abgabe von Ammoniak und Wasser zu einem Pulver zerfallen und bei  $100^\circ$  getrocknet reine *Melanurensäure* liefern. Aus 400 g Rhodanammonium erhält man 100 g Melam und aus diesem 40 g Melanurensäure. Die letztere ist in Wasser wenig, in anderen üblichen Lösungsmitteln gar nicht löslich. In Säuren und Alkalien ist sie löslich und wird durch Kochen mit denselben zersetzt in Ammoniak und Cyanursäure; es wird ihr die Molekularformel  $C_6N_8H_3O_4$  zuerkannt. Das *Sulfat der Melanurensäure*,  $C_6N_8H_8O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ , bildet gelbliche, warzige Krystallaggregate; es wird durch Wasser und bei  $100^\circ$  zersetzt, indem es Schwefelsäure verliert. Das *Nitrat*,  $C_6N_8H_8O_4 \cdot 2HNO_3$ , ist nur in concentrirter salpetersaurer Lösung beständig; es bildet feine, perlmutterartig glänzende Blättchen. Das *Chlorhydrat*,  $C_6N_8H_8O_4 \cdot 2HCl$ , krystallisirt aus starker Salzsäure in Nadeln oder kugeligen Aggregaten; es verliert die Salzsäure bei  $100^\circ$ . Neutrale Salze,  $C_6N_8H_6M_2O_4$ , der Melanurensäure entstehen durch Lösen derselben in den betreffenden Basen; saure Salze bilden sich durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Alkalisalze; durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak wird das saure Ammoniumsalz und durch Lösen des melanurensauren Silbers in Ammoniak das saure Silbersalz erhalten. *Neutrales melanurensaures Natrium*,  $C_6N_8H_6Na_2O_4 \cdot 6H_2O$ , ist leicht löslich in Wasser. *Saures melanurensaures Natrium*,  $C_6N_8H_3NaO_4 \cdot 5H_2O$  in Nadeln,  $C_6N_8H_7NaO_4 \cdot 2H_2O$  in glänzenden Blättchen krystallisirend, ist in Wasser nicht löslich und wird durch dasselbe zum Theil zersetzt. *Neutrales melanurensaures Kalium*,  $C_6N_8H_6K_2O_4$ , bildet rhombische Pyramiden und löst sich leicht in Wasser. Das *saure Kaliumsalz*,  $C_6N_8H_3KO_4$ , krystallisirt in Nadeln und wird durch Wasser zersetzt. Das *neutrale Ammoniumsalz* ist sehr unbeständig; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in das *saure Ammoniumsalz*,  $C_6N_8H_3(NH_4)O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , welches rhombische Krystall-

blättchen bildet. Das *Calciumsalz*,  $C_6N_8H_6CaO_4$ , besteht aus in Wasser unlöslichen Prismen oder Nadeln, deren Krystallwasser (7 bis 8 Mol.) bei  $150^\circ$  entweicht. Das *Baryumsalz*,  $C_6N_8H_6BaO_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , wird in schwer löslichen Nadeln oder Blättchen erhalten, welche bei  $150^\circ$  wasserfrei werden. Die Lösung des Natriumsalzes giebt Fällungen mit Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit Blei-, Quecksilber-, Zink- und Zinnsalzen. Das *Kupfersalz*,  $C_6N_8H_6CuO_4$ , ist ein hellgrünes Pulver. Das *Nickelsalz* hat bei  $100^\circ$  getrocknet die Zusammensetzung  $C_6N_8H_6NiO_4 \cdot 2H_2O$ . Das *Kobaltsalz*,  $C_6N_8H_6CoO_4$ , ist ein ultramarinblaues Pulver. Das *neutrale Silbersalz*,  $C_6N_8H_6Ag_2O_4 \cdot H_2O$ , fällt aus der Lösung des Natriumsalzes voluminös und wird in der Wärme krystallinisch; das Krystallwasser entweicht nicht bei  $120^\circ$ . Das *saure Silbersalz* krystallisirt stark aus ammoniakalischer Lösung der Säure in Krusten und entspricht bei  $100^\circ$  getrocknet der Formel  $C_6N_8H_7AgO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . — Ein Aether der Melanurensäure konnte auf keine Weise gewonnen werden. — Melanurensäure mit Phosphorpentachlorid giebt *Cyanurchlorid* (Schmelzpunkt  $144^\circ$ ). Die Einwirkung von Halogenen, Jodwasserstoff, Reductionsmitteln, Natriumalkoholat, Phenolnatrium und Phenylhydrazin gab keine Resultate; Kaliumpermanganat wirkt unter Bildung von Cyanursäure.

E. Beckmann<sup>1)</sup> machte eine Mittheilung über *Darstellung von Knallquecksilber* und Aufbewahrung von salzsaurem *Hydroxylamin*. — 50 g Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur in 600 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) gelöst. Die Lösung erwärmt man in einem 5 Liter-Kolben auf 25 bis  $30^\circ$  und giebt 275 g Alkohol (98,5 Proc.), ebenfalls auf 25 bis  $30^\circ$  erwärmt, hinzu; die gleiche Menge erwärmten Alkohols wird sodann in (1 bis 4) Portionen zugegeben und zwar wird derselbe hinzugefügt, wenn die Farbe der Flüssigkeit aus Gelb in Rothbraun überzugehen beginnt. Wenn die bei der Reaction auftretenden weissen Dämpfe rothbraunen Dämpfen Platz machen, gießt man die Lösung in 1 Liter Wasser. Durch Zersetzung des abgeschiedenen Knallquecksilbers mit Salzsäure<sup>2)</sup> erhält man das Chlorhydrat

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 993. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 373.



des Hydroxylamins rein; aus 250 g Quecksilber wurden 100 g gewonnen. Das Chlorhydrat des Hydroxylamins läßt sich unverändert, selbst wenn es unrein ist, unter Glasglocken neben Aetzkalk aufbewahren.

C. A. Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> theilte mit, daß die Darstellung des *Knallquecksilbers* ganz gefahrlos verläuft und bis zu 400 g Quecksilber zu einer Operation verwendet werden können, wenn man nicht den Alkohol zu der Quecksilberlösung, sondern diese allmählich zu dem Alkohol bringt; auf 25 g Quecksilber können 300 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,34) und 250 g Alkohol (90 procentig) genommen werden. Derselbe weist auf das verschiedene Verhalten hin, welches man beobachtet, je nachdem Alkohol zu Salpetersäure oder diese zu jenem zugegeben wird; im ersten Falle erhält man weit unbeständigere Mischungen. — Vielleicht fügt man bei der Darstellung des Knallquecksilbers, wie bei der des Salpetersäureäthers, passend etwas Harnstoff zu.

N. Ljubawin's<sup>2)</sup> Mittheilung über das Verhalten des *Carbylamins* zu Methyljodid wurde schon<sup>3)</sup> berücksichtigt.

H. Lloyd Snape<sup>4)</sup> hat in Fortsetzung der früher<sup>5)</sup> besprochenen Versuche weitere *aromatische Cyanate* untersucht. — Kocht man *Pyridin* und *Phenylcyanat* in molekularem Mengenverhältniß, so entsteht *Diphenyldicyanat*<sup>6)</sup>. — Wird *Phosgen* über auf 250° erhitztes *Benzidinchlorhydrat* geleitet und dann im Diphenylaminbade destillirt, so erhält man das bei 122° schmelzende *Diphenylendiisocyanat*,  $\text{CO} = \text{NC}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{CO}$ , in Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser und löslich in Aether sind. — Kocht man dasselbe mit Alkohol, so entsteht *Diphenylendiurethan* oder *Diäthyldiphenylendicarbamat*  $(\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{NHC}_6\text{H}_4 -)_2$ , in federartigen, bei 230° schmelzenden Kristallen, welche in Alkohol löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht durch Kochen von *Benzidin* mit *Chlorkohlensäureäther*. Durch Erhitzen des *Diphenyldicyanats* mit einem Ueberschuß

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1370. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 246. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 631. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 49, 254, 257. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 591. — <sup>6)</sup> JB. f. 1871, 361; f. 1885, 606.



von *Phenol* auf  $140^{\circ}$  gelangt man zu *Diphenyldiphenylendicarbamat*,  $(\text{COOC}_6\text{H}_5 - \text{NHC}_6\text{H}_4 -)_2$ ; dieses ist schwer löslich in Eisessig und krystallisirt in Tafeln, deren Schmelzpunkt bei  $240^{\circ}$  liegt. — *m-Toluylendiisocyanat*,  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3, (\text{N}=\text{CO})_2]$ , entsteht durch successives Erhitzen von *Toluylendiaminchlorhydrat* mit Phosgen im Benzoësäuredampfbade ( $250^{\circ}$ ) und Diphenylamin-dampfbade. Das Destillat erstarrt zu Nadeln vom Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ , die indessen noch etwas Chlorwasserstoff enthalten, welcher bei wiederholter Destillation unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung abgespalten wird. Mit Alkohol gekocht, geht das Toluylendiisocyanat über in das *Toluylendiurethan*,  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3, (\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2]$ , vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$ ; beide Verbindungen wurden schon von Lussy<sup>1)</sup> beschrieben. Mit *Phenol* auf  $130$  bis  $150^{\circ}$  erhitzt, giebt das Toluylendiisocyanat das *Diphenyltoluylendicarbamat*,  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3, (\text{NHCOOC}_6\text{H}_5)_2]$ , welches aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt  $147,5^{\circ}$  krystallisirt. — Aus *o-Toluylendiamin* erhielt Snape kein Cyanat, wie Er vermuthete, weil zuerst ein Carbamid,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-)$ , entsteht, welches nicht weiterhin verändert wird; die intermediäre Bildung eines Carbamids nimmt Derselbe auch bei der Einwirkung des Phosgens auf die vorgenannten Basen an. — *o-Phenylendiurethan*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ , entsteht durch Erhitzen von *o-Phenylendiamin* mit *Chlorkohlensäureäther* auf  $130^{\circ}$ ; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei  $88^{\circ}$  schmelzen. — Erhitzt man *Phenylhydrazin* im *Phosgenstrom* auf  $220$  bis  $250^{\circ}$ , so entsteht *Phenylcyanat*.

L. Gattermann<sup>2)</sup> machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung halogensubstituierter *Amine* auf Phenylcyanat. Aequivalente Mengen von *Phenylcyanat* und *Dichlormethylamin*<sup>3)</sup> vereinigen sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $205$  bis  $206^{\circ}$ ; durch Kalilauge wird es unter Bildung eines chlórsubstituirtten Anilins zersetzt; es kommt ihm die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$  zu. — *Bromacetamid*

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 755. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1639. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 401.

vereinigt sich in der Wärme mit Phenylcyanat zu *Monobromphenylacetylharnstoff*,  $C_9H_9BrN_2O_2$ , welcher aus Alkohol in Tafeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 221 bis 222°. — *Monochlordiäthylamin*,  $NCl(C_2H_5)_2$ , ist eine bei 95° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich allmählich in ein wasserlösliches, schön krystallisirendes Chlorhydrat verwandelt. — *Dichlormethylamin* reagirt energisch mit *Isocyanursäure*, unter Bildung eines chlorhaltigen Körpers, welchem durch Alkalien das Chlor in der Kälte entzogen werden kann.

J. Ginsberg und S. Bondzynski<sup>1)</sup> haben die *Rhodaninsäure*<sup>2)</sup> untersucht. — Durch Alkalien wird dieselbe gespalten in *Thioglycolsäure* und Sulfoeyansäure; die erstere zugleich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt zu *Disulfidglycolsäure*,  $S_2(CH_2COOH)_2$ . Zur Darstellung der *Thioglycolsäure* wird passend Rhodaninsäure (10 g) mit der zwanzigfachen Menge einer heißen 20procentigen Barytlösung versetzt, das ausgeschiedene basische *Baryumsalz* der *Thioglycolsäure*,  $C_2H_2O_2S Ba \cdot 3 H_2O$ , mit Salzsäure zersetzt und die Säure in Aether aufgenommen. Die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche *Disulfidglycolsäure* krystallisirt aus Benzol in Blättchen oder Prismen, welche bei 100° schmelzen. Das aus Alkohol krystallisirte *Kaliumsalz* hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung  $C_4H_4K_2O_4S_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ . Die Säure giebt mit Silbernitrat in wässriger Lösung einen Niederschlag des *Silbersalzes*  $C_4H_4AgS_2O_4$ . Die Oxydation der *Thioglycolsäure* zu *Disulfidglycolsäure* wird schneller, als durch den Sauerstoff der Luft, mit Eisenchlorid erreicht. Versetzt man die Lösung der *Thioglycolsäure* mit Eisenchlorid, so tritt eine schnell wieder verschwindende indigblaue Färbung auf, welche auf Zusatz von Ammoniak dunkelviolettroth wird; die Färbung wird wahrscheinlich bedingt durch die Bildung des Ammoniumsalzes der *Ferridthioglycolsäure*,  $Fe(-S-CH_2-COONH_4)_3$ . Auf Zusatz von viel Eisenchlorid verschwindet die Färbung. — *Disulfidglycolsäure* wird durch Zinn und Salzsäure zu *Thioglycolsäure* reducirt. — *Benzylidenrhodaninsäure*<sup>2)</sup> liefert, mit concentrirter

1) Ber. 1886, 113. — 2) JB. f. 1884, 484.

Schwefelsäure erhitzt, *Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure*, entsprechend der Gleichung  $C_{10}H_7NS_2O + 4O = C_{10}H_7NS_2O_5 = C_6H_4(SO_3H)CH = C(OH)COSC(N)N$  (?). Zu deren Darstellung erhitzt man Benzylidenrhodaninsäure mit der vierfachen Menge Schwefelsäure auf  $110^\circ$ , bis eine Probe mit Wasser kaum noch eine Fällung giebt. Sodann gießt man in Wasser. Der Niederschlag wird abfiltrirt; die Lösung liefert concentrirt sehr leicht lösliche, biegsame Nadeln der neuen Säure. Salze derselben erhält man aus obiger Lösung schön krystallisirt auf Zusatz von Kali-, Natronlauge oder Ammoniak; sie sind in überschüssigen Alkalien löslich, werden durch Essigsäure wieder gefällt und sind durch Krystallisation aus heißem Wasser zu reinigen. Die analysirten *Salze* haben die Zusammensetzung  $C_{10}H_6NS_2O_5K$ ,  $C_{10}H_6NS_2O_5Na$ ,  $C_{10}H_6NS_2O_5(NH_4)$ ; sie werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. Erwärmt man das Natriumsalz mit der 20fachen Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1,22), so entwickelt sich salpetrige Säure; der auf dem Wasserbade eingetrocknete Krystallbrei ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man schwerer lösliche gelbe Nadeln,  $C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2)$  (über Schwefelsäure getrocknet), und in Alkohol leichter, dagegen in Wasser schwerer lösliche weiße Nadeln ( $C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2) \cdot H_2O$ ) (über Schwefelsäure getrocknet). — Aus der *Benzylidenrhodaninsäure*, welche als der Sulfocyanäther der *Sulfhydrylzimmtsäure* betrachtet werden kann, wird die letztere gewonnen, indem man jene (10 Theile) in 20procentigem Barytwasser (250 Theile) auf dem Wasserbade löst. Salzsäure fällt sodann die *Sulfhydrylzimmtsäure*,  $C_6H_5CHC(SH)COOH$ , aus. Sie ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sie schmilzt bei  $119^\circ$ . In alkoholischer Lösung wirkt Jod oxydirend auf dieselbe unter Bildung einer Verbindung  $C_{22}H_{22}S_2O_4 = [C_6H_5CH = C(S) - COOC_2H_5]_2$ , welche in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $179^\circ$  krystallisirt; diese sind sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Erhitzt man Sulfhydrylzimmtsäure mit Bromwasserstoff in Eisessig, so entsteht ein krystallinisches Product.

J. Berlinerblau<sup>1)</sup> hat *Methylrhodaninsäure*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})-\text{CO}(\text{SCN})$ , dargestellt, indem Er  $\alpha$ -Chlorpropionsäure<sup>2)</sup> mit einer concentrirten wässerigen Lösung von *Rhodanammonium* erwärmte; es findet dabei lebhafte Reaction statt. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Krystallisation aus heissem Wasser in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $123^\circ$  erhalten; ihre Entstehung wird durch die Gleichung  $2 \text{CNSNH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5\text{NS}_2\text{O} + 3 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{HCl}$  ausgedrückt. — Durch Condensation der *Rhodaninsäure* mit *Methylal* unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure entsteht ein öliger, bald krystallisirender, süß schmeckender Körper.

P. T. Austen und F. S. Smith<sup>3)</sup> untersuchten die Umsetzung des *Dinitrobrombenzols* mit *Sulfocyankalium*, welche beim Kochen der in Methylalkohol gelösten Verbindungen stattfindet; es scheidet sich dabei *Dinitrosulfocyanbenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SCN}$ , als gelbes krystallinisches Pulver aus; dasselbe schmilzt bei  $139^\circ$  und krystallisirt am besten aus Chloroform. Durch Zinn und Salzsäure wird es schwer reducirt, durch kochende Natriumcarbonatlösung wird es langsam gelöst. Mittelt concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich das Dinitrosulfocyanbenzol beim gelinden Erwärmen; das entstehende *Dinitrophenylmercaptan*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SH}$ , wird durch Wasser gefällt und stellt, mit Wasser, Alkohol und Chloroform ausgekocht, ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkte  $195^\circ$  vor. Es ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig löslich in Nitrobenzol, leicht und unverändert löslich in concentrirter Salpetersäure. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure reagirt in der Wärme heftig mit Dinitrosulfocyanbenzol, und auf Zusatz von Wasser fällt *Dinitrophenylsulfid*,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S}$ , welches aus kochendem Eisessig in zolllangen, sternförmigen Krystallaggregaten sich abscheidet; dieselben schmelzen bei  $245^\circ$ .

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 124. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 683. — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 8, 89; Chem. News 54, 59.

---

## Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

Nach L. Henry<sup>1)</sup> erhält man durch Erwärmen von *Mono-chloracetonitril*<sup>2)</sup> mit Jodkalium in alkoholischer Lösung *Mono-jodacetonitril*,  $\text{JCH}_2\text{CN}$ , als farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt, stechend und zu Thränen reizend riecht und auf der Haut stark ätzend wirkt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt das spec. Gew. 2,3065 bei  $12^\circ$ , siedet bei  $186$  bis  $187^\circ$  und zersetzt sich sehr langsam in Berührung mit Wasser unter Bildung von Cyanwasserstoff. Mit Silberacetat liefert es *Acetoxyacetonitril*<sup>3)</sup>. Aus Monojodacetonitril entsteht durch Einwirkung von Brom, welches wegen heftiger Reaction in kleinen Mengen und unter Wasser zugefügt wird, *Monobromacetonitril*,  $\text{BrCH}_2\text{CN}$ , eine farblose, stechend riechende, ätzende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,7710, welche bei  $148$  bis  $150^\circ$  siedet. — Die Flüchtigkeit, der stechende Geruch, die ätzende Wirkung ist nach Henry abhängig von der Stellung des Stickstoffs und Halogens im Molekül, und ausserdem beeinflusst diese die Reactionsfähigkeit mit positiven Elementen.

Derselbe<sup>4)</sup> berichtete über ein Beispiel für die früher erwähnte<sup>5)</sup> Gesetzmässigkeit, betreffend die *Flüchtigkeit* der Sauerstoff enthaltenden *Nitrile*: Das gleichzeitige Vorhandensein der Atomgruppen CO und CN vermehrt die Flüchtigkeit der betreffenden Verbindungen auffallend, wenn jene Gruppen direct an einander gebunden sind. Er vergleicht *Cyanameisensäure-Aethyläther*<sup>6)</sup>,  $\text{CN}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$  (Siedepunkt  $115^\circ$ ; spec. Gew. 1,0139 bei  $13,5^\circ$ ); *Cyanessigsäure-Aethyläther*<sup>7)</sup>,  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$  (Siedepunkt  $208^\circ$ , spec. Gew. 1,0664 bei  $13,5^\circ$ ); *Acetoxyacetonitril*,  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}_3$  (Siedepunkt  $175^\circ$ , spec. Gew. 1,1003 bei

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 413. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 730. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 535. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 768. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 623. — <sup>6)</sup> JB. f. 1874, 550. — <sup>7)</sup> JB. f. 1874, 561.

13,5°); *Acetoxypionitril*,  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}_3$  (Siedepunkt 205 bis 208°, spec. Gew. 1,0770 bei 13,5°). — *Acetoxypionitril* wurde erhalten durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Monochloracetonitril; es ist leicht löslich in Wasser und wird durch concentrirte Salzsäure in Monochloressigsäure verwandelt. *Acetoxypionitril* wurde dargestellt aus Oxypionitril und Acetylchlorid; es ist in Wasser unlöslich.

A. Weddige<sup>1)</sup> untersuchte das polymere *Trichloracetonitril*<sup>2)</sup>, welches früher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Paracyankohlensäureäther*<sup>3)</sup> erhalten wurde; dieser Weg giebt schlechte Ausbeute (4 bis 8 Proc.), man erhält es leichter durch Einwirkung von Salzsäure auf *Trichloracetonitril*<sup>4)</sup>. Natrium wirkt nicht auf dieses polymerisirend ein. — Zur Darstellung aus *Paracyankohlensäureäther* erhitzt man 100 g desselben am Rückflusskühler mit 200 g Phosphorpentachlorid, bis dieses verschwunden, und sodann das Reactionsproduct mit dem gleichen Gewicht Phosphoroxychlorid in Röhren 12 bis 15 Stunden auf 150 bis 155°. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wird mit eiskaltem Wasser behandelt, der erhaltene Krystallbrei einige Minuten mit rauchender Salpetersäure zur Zerstörung der Nebenproducte auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich aus Alkohol krystallisirt. — *Trichloressigsäure-Aethyläther* (1 Thl.) in Alkohol (1½ Thln.) gelöst, giebt mit 1 Mol. 10 proc. Ammoniak versetzt in glatter Umsetzung *Trichloracetamid*<sup>5)</sup>. — Die Polymerisation des Trichloracetonitrils findet statt, wenn man dasselbe mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt lange Zeit (½ Jahr) in hellen Gläsern dem Sonnenlicht aussetzt. Das in heissem Alkohol, in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösliche, in Wasser unlösliche polymere *Trichloracetonitril* schmilzt bei 96° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Säuren wird es nur schwer zersetzt unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Alkoholische Kalilauge wirkt zersetzend, indem Chloroform und Cyanursäure entstehen. Dem polymeren Trichloracetonitril

---

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 76. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 482. — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 529. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 626. — <sup>5)</sup> Daselbst.

tril kommt danach die *Constitution*  $(\text{CN})_3(\text{CCl}_3)_3$  zu, es erscheint als Derivat einer als *Kyanidin* zu bezeichnenden Verbindung  $[-\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=-]$  und ist als *Perchlortrimethylkyanidin* aufzufassen. — Paratrichloracetonitril giebt mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur *Amidodiperchlormethylkyanidin*  $(\text{CN})_3(\text{CCl}_3)_2\text{NH}_2$ , welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 166° krystallisirt; es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig löslich, es hat keine basischen Eigenschaften. Mit alkoholischem Kali scheint es *Ammelid* zu liefern, mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung entsteht eine bei 150° schmelzende Verbindung. — *Diamidoperchlormethylkyanidin*,  $(\text{CN})_3\text{CCl}_3(\text{NH}_2)_2$ , entsteht durch fünf- bis sechstündiges Erhitzen des p-Trichloracetonitrils mit alkoholischem Ammoniak auf 105 bis 110°; es krystallisirt aus Alkohol entweder in alkoholhaltigen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden, welche an der Luft zu Pulver zerfallen, oder in kurzen sechsseitigen Prismen; es schmilzt bei 235 bis 236°. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer dagegen in Aether und kaltem Benzol; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Es ist eine schwache Base; das *Chlorhydrat*,  $(\text{CN})_3\text{CCl}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , perlmutterglänzende Blätter bildend, wird durch Wasser dissociirt. Das *Platindoppelsalz* bildet orangegelbe Prismen, auch das Nitrat und Sulfat krystallisiren gut. Das Chlorhydrat wird durch Alkalien und Ammoniak unter Abspaltung von Chloroform zerlegt und es entsteht eine Verbindung  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ , in perlmutterglänzenden Nadelchen krystallisirend, deren Platinsalz gelbe Prismen bildet, deren Chlorhydrat gut krystallisirt, und in welcher vielleicht *Ammelid* vorliegt. — Durch sechs- bis achtestündiges Erhitzen des polymeren Trichloracetonitrils mit wässrigem Ammoniak auf 120°, oder mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° entsteht ebenfalls die vorerwähnte Verbindung. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässriges oder alkoholisches Methylamin auf p-Trichloracetonitril und es entsteht das Methylmonamid, *Methylamidodiperchlormethylkyanidin*,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CCl}_3)_2\text{NHCH}_3$ , welches kleine, bei 115 bis 117° schmelzende Krystalle bildet; es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, und ist nicht basischer



Natur. Mit alkoholischem Methylamin auf  $110^{\circ}$  erhitzt, liefert das Nitril das Dimethyldiamid, *Dimethylamidoperchlormethylkyanidin*; aus Benzol krystallisirt, schmilzt es bei  $206$  bis  $207^{\circ}$ ; es ist in Alkohol löslich. Das Chlorhydrat desselben giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz in gelben Nadeln. Das Methyldiamid, *Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin*,  $C_3N_3(NH_2, NHCH_3)CCl_3$ , entsteht aus dem Monamid, oder Methylmonamid durch Erhitzen mit alkoholischem Methylamin, resp. Ammoniak auf  $110^{\circ}$ ; es schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei  $153$  bis  $155^{\circ}$  und ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. Mit wässrigem Methylamin mehrere Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt, liefert das Paratrichloracetonitril, neben dem Dimethyldiamid, die *zweifach methyramidirte Cyanursäure* <sup>1)</sup>,  $C_3N_3(NHCl_3)_2OH$ , in allen Eigenschaften übereinstimmend mit der schon bekannten Säure.

Nach L. Henry <sup>2)</sup> entsteht das *Malonnitril*,  $CH_2(CN)_2$ , in geringer Menge durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf *Malonamid* <sup>3)</sup>; dagegen bis zu 25 Proc. aus *Cyanacetamid* <sup>4)</sup>, wenn dieses (1 Mol.) mit Phosphorpentoxyd (1 Mol.) gemischt im Wasserbade erhitzt wird. Das *Malonnitril*, eine weiße, krystallinische Masse, schmilzt bei  $29$  bis  $30^{\circ}$  und destillirt bei  $218$  bis  $219^{\circ}$ ; es scheint sich bei längerem Erhitzen zu polymerisiren; seine Dampfdichte, 2,33, entspricht der Formel  $CH_2(CN)_2$ . Es ist geruchlos und geschmacklos, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt in Ammoniak und Malonsäure, bei  $150^{\circ}$  dagegen in *Monochloressigsäure*, Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine weiße Fällung, welche sich am Licht gelb färbt und sich beim Erwärmen explodirend zersetzt; es scheint eine Verbindung  $CAg_2(CN)_2$  vorzuliegen.

In einer weiteren Mittheilung <sup>5)</sup> behandelte Derselbe die *Flüchtigkeit der Dinitrile* und zog den Schluss: Die Anhäufung der Cyangruppen in organischen Verbindungen vermehrt die

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 618. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1894. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1109. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 561. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 1481.



Flüchtigkeit derselben und bedingt die Eigenschaft derselben, eisartig krystallinisch zu erstarren. Die Flüchtigkeit ist am größten, wenn die Cyangruppen unter sich gebunden sind, wie im Dicyan,  $(\text{CN})_2$  (Siedepunkt  $-25^\circ$ ); sie nimmt bedeutend ab durch Eintritt von  $\text{CH}_2$  (Malonnitril,  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CN}$ , Siedepunkt  $219^\circ$ ), und der Einfluss verschwindet vollkommen, wenn die Cyangruppen durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind (Aethylencyanid,  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ , Siedepunkt  $265^\circ$ ; Trimethylencyanid, Siedepunkt  $275^\circ$ ).

G. Pisanello<sup>1)</sup> hat beobachtet, daß durch Reduction des *Propionitrils* mit Zink und Salzsäure in verdünnter alkoholischer Lösung neben *Monopropylamin* auch *Di-* und *Tripropylamin* entstehen.

O. Jakoby<sup>2)</sup> hat die Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Capronitril*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CN}$ , untersucht. — 10 g Capronitril, 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,8 g Natrium wurden in alkoholischer Lösung 30 Stunden bei  $100^\circ$  erhitzt, sodann ausgeschiedenes Kochsalz abfiltrirt und die Lösung im Vacuum so lange destillirt, als noch Flüssigkeit überging. Aus dem Rückstande nimmt Aether ein gelbes Oel auf und diese Lösung liefert, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet, einen krystallinisch erstarrenden Rückstand; anhaftendes Oel wurde abgepresst und das *Capramidoxim*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ , aus Benzol krystallisirt. Es bildet fettig glänzende, silberweiße Tafeln vom Schmelzpunkt  $58^\circ$ , welche schwer löslich sind in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Kalilauge und Salzsäure. Ein beständiges Natronsalz des Capramidoxims war nicht zu erhalten. *Capramidoximchlorhydrat*,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Aether und sehr hygroskopisch. Capramidoxim wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in *Acetylcapramidoxim*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{NOC}_2\text{H}_3\text{O})\text{NH}_2$ , übergeführt, welches bei  $57^\circ$  schmilzt, aus Benzol-Ligroin in seidenglänzenden Schuppen krystallisirt und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich ist. Es ist unlöslich in Natronlauge, dagegen leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Capra-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 446. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1500.

midoxim, mit Benzoylchlorid erwärmt, liefert *Benzoylcapramidoxim*,  $C_5H_{11}C(NOC_7H_5O)NH_2$ , vom Schmelzpunkt 105 bis 106°, welches in Alkohol, Aether, Benzol löslich und in Wasser unlöslich ist, sowie feine Nadeln bildet; auch in Alkali ist es nicht, in Salzsäure jedoch löslich. — Zur Darstellung des *Capramidoximäthyläthers*,  $C_5H_{11}C(NOC_2H_5)NH_2$ , kocht man Capramidoxim mit äquivalenter Menge Jodäthyl und Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, dampft ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Derselbe hinterläßt die Verbindung als langsam erstarrendes Oel; die abgepressten, nach Citronat riechenden Krystalle schmelzen bei 35° und bestehen aus langen, hygroskopischen Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich sind. Durch Kochen des Capramidoxims (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) wird *Capronylcapramidoxim*,  $C_5H_{11}C(NOC_6H_{11}O)NH_2$ , erhalten; dasselbe liefs sich durch Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroin und Sublimation in glänzenden Flittern vom Schmelzpunkt 115° gewinnen; es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es löst sich in Salzsäure, nicht in Natronlauge. Erhitzt man es mit Natronlauge, so geht es dennoch in Lösung, aber diese enthält Capronsäure. In dem Capronylcapramidoxim läfst sich der Stickstoffgehalt durch die Natriumschmelze nur schwierig nachweisen. — Capramidoxim liefert in Benzollösung mit *Carbonylchlorid* einen gummiartigen Niederschlag (von *Carbonylcapramidoxim*,  $[C_5H_{11}C(NH_2)=NO-]_2CO$ , und Capramidoximchlorhydrat), welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; das Chlorhydrat ist in Wasser löslich; die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzol; sie bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, welche basische Eigenschaften besitzen. — Durch andauerndes Erhitzen des Capramidoxims mit einer überschüssigen Menge *Chloral* erhält man eine Lösung, aus welcher Wasser *Capramidoximchloral*,  $C_5H_{10}C(NO)NH_2 \cdot CCl_3COH$ , fällt; durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, bildet dieses perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130°; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in heifsem Wasser und Benzol leicht löslich. — Ein Azoxim konnte aus Capramidoxim

weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid oder durch Destillation der Acetyl- oder Benzoylderivate mit Wasserdampf<sup>1)</sup> erhalten werden.

Nach E. Bornemann<sup>2)</sup> entsteht durch etwa 12stündige Einwirkung von *Hydroxylaminchlorhydrat* (1 Mol.) auf *Zimmtaldehydcyanhydrin*<sup>3)</sup> (1 Mol.) in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von berechneter Menge Natriumcarbonat zur Bindung der Salzsäure, bei 50° das *Zimmtaldoxim*,  $C_6H_5CH=CH-CH(NO H)$ , welches aus heissem Benzol oder Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 136° krystallisirt; es ist in Aether, Chloroform, Alkohol, Alkalien und Säuren leicht löslich. Beim Erwärmen mit Säuren wird es zersetzt, mit Fehling'scher Lösung findet Reduction statt. *Benzoylzimmtaldoxim*,  $C_6H_5CH=CH-CH( NOCOC_6H_5 )$ , entsteht durch Zusammenbringen des Aldoxims mit Benzoylchlorid unter Abkühlung; das Reactionsproduct wird nach dem Waschen mit Kalilauge aus Alkohol krystallisirt und in Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 125° erhalten; es ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich. — Nimmt man das Digeriren des *Zimmtaldehydcyanhydrins* mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur (7°) vor, so entsteht neben dem Zimmtaldoxim auch das *Phenylvinylloxäthenylamidoxim*,  $C_6H_5CH=CH-CH(OH)-C(NO H)NH_2$ , welche von einander getrennt werden können durch die Löslichkeit des ersteren in Aether; das letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen oder Nadeln, welche sich bei 136° zersetzen und bei 141° zu einer schwarzen Masse zerfließen. Beim Eindampfen seiner wässerigen oder salzsäuren Lösung tritt Zersetzung ein.

A. Haller<sup>4)</sup> hat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von *Cyancampher* eine zwischen 270 und 290° siedende Flüssigkeit erhalten, welche zum grössten Theil aus *Camphocarbonsäure-Aethyläther*<sup>5)</sup> besteht; denn derselbe wird durch Alkalien in der Kälte verseift und in *Camphocarbonsäure* über-

---

<sup>1)</sup> Vergl. JB. f. 1885, 1138. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1512. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 935. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 102, 1477. — <sup>5)</sup> Roser, JB. f. 1885, 1536.

geführt, deren Schmelzpunkt, frühere Angaben berichtigend, bei 128 bis 129° gefunden wurde. Cyancampher ist danach als das Nitril der Camphocarbonsäure aufzufassen. — *Cyancampher* löst sich in warmer, concentrirter Natronlauge auf und es scheiden sich in der Kälte feine Nadeln,  $C_{10}H_{14}NaO-CN$ , aus, welche nur unter Ausschliessung von Wasser und Kohlensäure beständig sind; sie sind hygroskopisch und in Alkohol löslich. Ebenso wird eine Kaliumverbindung  $C_{10}H_{14}KO-CN$  in Form sich fettig anführender Blättchen erhalten, welche in Alkohol löslich sind, durch Wasser unter Rückbildung von Cyancampher zersetzt werden und an der Luft Wasser und Kohlensäure aufnehmen.

Nach P. Klason<sup>1)</sup> besteht das Erhitzungsproduct von Rhodanammonium, Liebig's *rohes Melam*<sup>2)</sup>, aus *rhodanwasserstoffsaurem Melamin*, *Melam* und *Melem*. Das Melamin, welches nach früheren Angaben durch Kochen des Melams mit Kalilauge entstehen sollte, ist in diesem schon enthalten. Heißes Wasser entzieht dem rohen Melam das Melaminsalz, der Rückstand hinterläßt mit verdünnter Kalilauge, in der Kälte behandelt, Liebig's reines Melam; kocht man dasselbe mit Kalilauge (1 Theil Melam, 4 Theile Aetzkali, 80 Theile Wasser) 24 Stunden auf dem Wasserbade, so geht das *Melam* als *Ammelin* in Lösung und das *Melem* bleibt ungelöst. — *Melam*,  $C_6H_9N_{11}$ , ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, ist eine schwache Base, welche in dem rohen Melam als Rhodanat vorhanden ist; da es durch Säuren oder Alkalien ausschliesslich in Ammelin und Ammoniak übergeführt wird, ist seine Constitution  $(NH_2)_2C_3N_3 - NH - C_3N_3(NH_2)_2$ . — *Melem*,  $C_6H_7N_{10}$ , ist ebenfalls eine schwache Base und dem Melam sehr ähnlich; es wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure in *Ammelid* und Ammoniak verwandelt, wonach sich die Constitution  $NH_2C_3N_3 - (NH)_2 - C_3N_3NH_2$ , ergibt. — *Melon*<sup>3)</sup>, die Verbindung, welche bei gelindem Glühen verschiedener Rhodan- und Cyanurverbindungen entsteht, hat nach Klason die Constitution  $C_3N_3 - (NH)_3 - C_3N_3$ ; dasselbe geht unter

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 285 (der Verf. schrieb sich früher Claësson). — <sup>2)</sup> JB. f. 1874, 790; f. 1875, 712. — <sup>3)</sup> JB. f. 1850, 363.

Einwirkung der Alkalien über in *Cyamelursäure*<sup>1)</sup>,  $(\text{CN})_6\text{NH}(\text{OH})_4$ , oder deren Anhydrid,  $(\text{CN})_6\text{NH}(\text{OH})_2\text{O}$ , und weiterhin in Cyanursäure. — Der *Melonwasserstoff*<sup>2)</sup> zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cyamelursäure und Ammelid; Klason bezeichnet ihn als *Cyamelon* und giebt ihm die Formel  $(\text{C}_3\text{N}_3)_3(\text{NH})_3\text{N}$ .

Derselbe<sup>3)</sup> berichtete in einer folgenden Abhandlung über die normalen *Melamine*; zunächst über die Identität des Melamins aus Cyanurchlorid und aus Melam<sup>4)</sup>, welchen auch die krystallographische Untersuchung von M. Weibull lieferte. Die Krystalle zeigen die Flächen: (110), (001), (011); beobachtet sind die Winkel:  $(110):(\bar{1}10) = 74^\circ 52'$ ;  $(110):(001) = 76^\circ 59'$ ;  $(001):(011) = 41^\circ 56'$ ;  $(011):(110) = 45^\circ 27'$ ;  $(011):(\bar{1}10) = 68^\circ 57'$ ; sie sind monoklin  $a:b:c = 1,4091:1:0,9783$ ;  $\beta = 68^\circ 13'$ . Deutliche Spaltbarkeit nach (001), undeutliche nach (110). Auslöschung ist diagonal. Die Symmetrieebene ist Ebene der optischen Axen. Doppelbrechung negativ. Mit diesen Beobachtungen stimmen die Angaben Liebig's<sup>5)</sup> nicht überein. — Den Schmelzpunkt des normalen *Trimethylmelamins*<sup>6)</sup> fand Klason bei  $115^\circ$ , der Siedepunkt liegt über  $360^\circ$ ; es wurde gewonnen durch Einleiten von Methylamin in die ätherische Lösung des Cyanurchlorids und Erhitzen des entstehenden *Chlorcyanurdimethyldiamins*<sup>7)</sup> mit Methylamin. — Auf analoge Weise wurde *Triäthylmelamin*<sup>7)</sup> gewonnen, welches bei  $73^\circ$  schmilzt und zwei Platinsalze bildet,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HClPtCl}_4$  und  $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . — Ebenso wurde dargestellt *Triphenylmelamin*<sup>8)</sup> vom Schmelzpunkt  $225^\circ$  und *p-Tritolylmelamin* vom Schmelzpunkt  $283^\circ$ ; außerdem *Monophenylmelamin* in Prismen vom Schmelzpunkt  $284^\circ$ ; von letzterem wurde ein schwer lösliches *Platinsalz*,  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , erhalten. Normales *Ammelin*,  $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ , entsteht aus Melam oder Chlorcyanurdiamid<sup>9)</sup> mit Alkalien, aus Thioammelin durch Oxydation mit Permanganat, durch Verseifung der Aether der Diamidocyanur- und Diamidothiocyanursäureäther mit Salz-

1) JB. f. 1874, 790. — 2) JB. f. 1855, 455. — 3) J. pr. Chem. [2] 33, 290. — 4) Vergl. das vorhergehende Referat. — 5) Ann. Chem. Pharm. 10, 18. — 6) JB. f. 1885, 617. — 7) JB. f. 1885, 617. — 8) JB. f. 1885, 636. — 9) Klason, vergl. diesen JB., folgende Seite.

säure. Aus warmer Lösung fällt es in mikroskopisch kleinen Nadeln aus; es löst sich in warmer Sodalösung und scheidet sich in der Kälte wieder aus; in concentrirtem Ammoniak ist es löslich. Das *Chlorhydrat des Ammelins*,  $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , bildet in Wasser schwer lösliche Prismen. — *Chlorcyanurdiamid* wird durch Kaliumsulfhydrat leicht gelöst und auf Zusatz von Essigsäure krystallisirt normales *Thioammelin* in Nadeln, welches in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich ist; sein *Sulfat*, sowie das *Chlorhydrat*,  $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2\text{SH} \cdot \text{HCl}$ , bilden schwer lösliche Prismen; mit Platinchlorid giebt es eine gelbe Fällung. Durch Kaliumpermanganat wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammelin oxydirt. Das normale Thioammelin ist in 310 Theilen Wasser löslich, das schon bekannte Thioammelin<sup>1)</sup> soll sich in 145 Theilen Wasser lösen. — *Normales Ammelid* (*Melanurensäure*<sup>2)</sup>) entsteht aus *Melem*<sup>3)</sup>, sowie *Ammelin* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160°, beim gelinden Erhitzen der Aether der *Amidocyanursäure* und *Amidothiocyanursäure* und bei der Oxydation des *Thioammelids* mit Kaliumpermanganat. Ammelid fällt aus warmer Lösung in mikroskopischen, kleinen prismatischen Krystallen aus; es löst sich in warmer Sodalösung und bleibt auch in der Kälte gelöst, wodurch es sich vom Ammelin unterscheidet und von demselben trennen läßt. — Liebig's Ammelid war ein Gemisch von Ammelin und Ammelid. — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylthiocyanurat bei 180°, unter Bildung von *Amidothiocyanursäure-Aethyläther* und *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther*, von denen der letztere in Aether unlöslich ist. Der erstere schmilzt bei 112°, ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol löslich, dagegen schwer löslich in alkoholischem Ammoniak, er hat basische Eigenschaften und wird durch Säuren sehr leicht in Mercaptan und Ammelid gespalten. Er bildet nach Weibull rhombische Krystalle mit den Flächen: (110) und (101),  $(110):(1\bar{1}0) = 67^\circ 35'$ ;  $(110):(101) = 65^\circ 8'$ ;  $(101):(1\bar{1}0) = 60^\circ 36,5'$ ;  $a:b:c = 0,6692:0,3912$ . Spalt-

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 732. — <sup>2)</sup> Dieser JB., Seite 541. — <sup>3)</sup> Vergl. das vorhergehende Referat.

barkeit nach (101). Die Axenebene ist parallel dem Brachypinakoid, die spitze Bisectrix ist zusammenfallend mit Axe  $c$ , der Axenwinkel für weißes Licht =  $58^\circ$ . — Der in Alkohol lösliche *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther* bildet Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^\circ$ , er geht beim Behandeln mit Säuren leicht in Ammelin über. — Wie die analogen Aethyläther wurden gewonnen: der undeutlich krystallisirende *Amidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt  $82^\circ$  und *Diamidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt  $178^\circ$ .

H. H. Fries<sup>1)</sup> hat Umsetzungsproducte des *Cyanurchlorids* mit  $\alpha$ -Naphtylamin untersucht. — 1 Mol. Cyanurchlorid und 2 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin wurden in absolut ätherischer Lösung rasch gemischt; die Lösung hinterließ, von ausgeschiedenem Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirt, beim Verdampfen *einfach- $\alpha$ -naphtylamidirtes Cyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}_2(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)$ , welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $149^\circ$  krystallisirte. — Tropft man eine ätherische Lösung von 4 Mol. Naphtylamin langsam in eine solche Lösung von 1 Mol. Cyanurchlorid, so enthält die ätherische Lösung *zweifach- $\alpha$ -naphtylamidirtes Cyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$ , welches, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt  $215^\circ$  darstellt; dieselben sind schwerer löslich als die Nadeln der ersten Verbindung. —  *$\alpha$ -Trinaphtylmelamin* entsteht aus den vorerwähnten Zwischenproducten durch weitere Einwirkung von Naphtylamin bei  $100^\circ$ ; es krystallisirt aus Chloroform in Nadeln, welche bei  $223^\circ$  schmelzen.

Derselbe<sup>2)</sup> hat auch die Einwirkung von  $\beta$ -Naphtylamin, Toluylendiamin und Phenylhydrazin auf *Cyanurchlorid* untersucht. — Das *Cyanurchlorid* wurde von Ihm dargestellt durch Zusammenleiten von Chlor und Blausäure in Chloroform, und zwar wurde stets das Chlor im Ueberschuß erhalten; es entsteht derart fast ganz frei von Nebenproducten. Wie die  $\alpha$ -Naphtylaminderivate wurden die analogen  $\beta$ -Naphtylamin-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 242; Chem. Soc. J. 49, 314. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2055; Chem. Soc. J. 49, 739.



derivate gewonnen. *Primäres  $\beta$ -Naphtylamidocyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}_2\text{NHC}_{10}\text{H}_7$ , krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt  $154^\circ$ . *Secundäres  $\beta$ -Naphtylamidocyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$ , wird aus heissem Alkohol in bei  $178^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. *Tertiäres  $\beta$ -Naphtylmelamin*,  $(\text{CN})_3(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_3$ , bildet, aus Nitrobenzol und etwas Alkohol krystallisirt, bei  $209^\circ$  schmelzende Nadeln. Aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* in Aether und 2 Mol. *Toluyldiamin* in Alkohol gelöst entsteht bei tropfenweiser Mischung das *primäre Toluyldiamidocyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}_2(\text{NHC}_7\text{H}_6\text{NH}_2)$ , welches sich beim langsamen Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. *Secundäres Toluyldiamidocyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}(\text{NHC}_7\text{H}_6\text{NH}_2)_2$ , entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösung von Cyanurchlorid und alkoholischer Lösung von Toluyldiamin. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in Nadeln, welche sich bei  $172^\circ$  zersetzen. *Tertiäres Toluidylmelamin*,  $(\text{CN})_3(\text{NHC}_7\text{H}_6\text{NH}_2)_3$ , entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Cyanurchlorid und Toluyldiamin im Rohr auf  $100^\circ$ ; es krystallisirt aus kochendem Alkohol in rothen Krystallen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. — Mischt man ätherische Lösungen von Cyanurchlorid und *Phenylhydrazin* tropfenweise, so entsteht *primäres Phenylhydrazin-cyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}_2(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ , welches als krystallinische weisse Masse beobachtet wurde. — *Secundäres Phenylhydrazin-cyanurchlorid*,  $(\text{CN})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erhalten durch schnelles Mischen der ätherischen Lösungen der Componenten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — Wird das primäre Derivat mit Phenylhydrazin im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so entsteht *tertiäres Anilylmelamin*,  $(\text{CN})_3(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

#### Urethane, Harnstoffe, Thioharnstoffe und Verwandtes.

G. Arth<sup>1)</sup> theilte mit, dafs, wie Campholurethan<sup>2)</sup>, Mentholurethan<sup>3)</sup> und Aethylurethan, so auch *Isobutyl-*, *Amyl-*, *Capryl-*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 977; Bull. soc. chim. [2] 45, 702; Ann. chim. phys. [6] 8, 428. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 393. — <sup>3)</sup> Dasselbst.



*urethan* durch alkoholisches Kali gespalten werden in Kaliumcyanat und den betreffenden Alkohol. Wie Camphol- und Mentholurethan<sup>1)</sup>, so destillirt auch *Octylurethan* nicht unzersetzt, sondern es bleibt ein Rückstand von Cyanursäure. — *Octylurethan* wurde gewonnen durch Erhitzen von Caprylalkohol mit Chlorcyan auf 100°; es destillirt unter 20 mm Druck bei 135°, bei gewöhnlichem Druck bei 230 bis 232°; es bildet farblose Krystalle, welche bei 54 bis 55° schmelzen, in heissem Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol aber sehr leicht löslich sind.

P. Jacobson<sup>2)</sup> hat beobachtet, daß durch Oxydation des *Phenylsulfurethans*<sup>3)</sup> mit Kaliumferricyanid das *Aethoxysenföl*<sup>4)</sup>,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}$ , entsteht; zur Darstellung desselben dient folgendes Verfahren: 18,4 g mit Alkohol angefeuchtetes Phenylsulfurethan wurden mit 150 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) versetzt und diese auf 400 ccm verdünnte Lösung in Portionen von je 20 ccm zu 600 ccm einer 20procentigen Kaliumferricyanidlösung, welche auf 80 bis 90° erwärmt war, in Zwischenräumen von fünf Minuten eingetragen. Der aus der Lösung sodann mit Aether ausgezogene Körper wird mit Wasserdampf destillirt; zuerst geht das Aethoxysenföl als Oel über, dann im Kühler krystallisirendes, der Oxydation entgangenes Phenylsulfurethan. Durch Kochen des Aethoxysenföls mit concentrirter Salzsäure wird dasselbe gespalten in *Oxyphenylsenföl*<sup>5)</sup>,  $\text{HOC}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}$ , oder *Oxymethenylamidophenylmercaptan*; der Schmelzpunkt seines Acetylderivates wurde bei 60° beobachtet. *Amidophenylmercaptan* entsteht aus dem Oxysenföl beim Schmelzen mit Kali und beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°. Das Oxysenföl destillirt unzersetzt über 360°. — Zur Aufklärung der Constitution des *Phenylsulfurethansulfürs*<sup>6)</sup> kann eine Beobachtung über das Verhalten derselben gegen warmes alkoholisches Kali beitragen; durch dasselbe wird es nämlich quantitativ in *Phenylsulfurethan*

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 393. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1811. — <sup>3)</sup> JB. f. 1869, 630. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1880, 408. — <sup>5)</sup> JB. f. 1879, 350. — <sup>6)</sup> Siehe Jacobson, diesen JB.: aromatische Alkohole (o-Amidophenylmercaptan).

gespalten; dieses Verhalten spricht für die Constitution jener Verbindung als eines Disulfids,  $[(C_2H_5O, C_6H_5N) \equiv C-]_2 = S_2$ .

H. J. H. Fenton<sup>1)</sup> benutzte die Beobachtung, daß *Ammoniumcarbamat* mit Natriumhypochlorid behandelt die Hälfte des Stickstoffs und mit Natriumhypobromid die zweite Hälfte des Stickstoffs als solchen abgibt, um die durch Wasser bewirkte Umwandlung jenes Salzes in Ammoniumcarbonat, in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Masse und Temperatur und ebenso die umgekehrte Reaction zu verfolgen. Größere Wassermenge und höhere Temperatur beschleunigen die Reaction. — Derselbe will auch den Verlauf der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat und wahrscheinlich auch Ammoniumcarbamat verfolgen, da man mit Natriumhypochlorit und Natriumhypobromid *Harnstoff*, Ammoniumcarbamat und Ammoniumcarbonat neben einander bestimmen kann.

A. Emmerling<sup>2)</sup> hat das Verhalten von *Harnstoff*, *Harnsäure* und Ammoniumsulfat gegen salpetrige Säure untersucht, veranlaßt durch die Frage, ob Salpetrigsäure zur Harnanalyse verwendbar sei; Er findet, daß die Zeitdauer der Reaction, Stärke der Säure und Temperatur von Einfluß sind, und daß sich dadurch die früheren verschiedenen Beobachtungen<sup>3)</sup> erklären. Der Verlauf der Reaction wurde durch Bestimmung des als Gas im Vacuum entwickelten Stickstoffs nach einer früher beschriebenen<sup>4)</sup>, etwas modificirten Methode verfolgt. Essigsäure und Kaliumnitrit wirken auf Harnstoff nach der Gleichung  $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + N_2 + 2H_2O$ ; die Reaction geht zu Ende bei genügend langer Dauer und verläuft schneller mit concentrirter Essigsäure und in der Wärme. Ebenso verläuft die Reaction, wenn Essigsäure durch Salpetersäure ersetzt wird; überschüssige concentrirte Säure ist dem Verlaufe günstiger als verdünntere Säure. *Ammoniumsulfat* wird durch Kaliumnitrit und Essigsäure sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, auch mit verdünnter Essigsäure zerlegt, indem sämtlicher Stickstoff als solcher frei wird. *Harnsäure* wird nur unvollständig durch Salpetrigsäure zersetzt.

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 13. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 32, 440. — <sup>3)</sup> JB. f. 1871, 731. — <sup>4)</sup> In der JB. f. 1879, 889 besprochenen Abhandlung.

Nach H. Eckenroth<sup>1)</sup> erhält man eine Verbindung von Harnstoff mit Phenol, wenn *Diphenylcarbonat*<sup>2)</sup> (1 Mol.) in wenig kochendem Alkohol gelöst, mit Ammoniak (2 Mol.) versetzt und danach die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks auf dem Wasserbade digerirt wird. Der *Phenolharnstoff*,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab; er ist unter Zerfall leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich an der Luft und schmilzt bei 61°. Der Phenolharnstoff entsteht auch durch directe Vereinigung von Phenol mit Harnstoff.

A. Barr<sup>3)</sup> hat die Beobachtung von Merz und Weith<sup>4)</sup> über die Bildung von *Triphenylguanidin* beim anhaltenden Kochen von *Diphenylharnstoff*, welche Hentschel<sup>5)</sup> nicht bestätigte, geprüft und als richtig befunden. Diphenylharnstoff zersetzt sich sowohl allein erhitzt, als auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, unter Bildung von Triphenylguanidin, Kohlensäure und Anilin; im Kohlensäurestrom oder im verschlossenen Gefäß bleibt viel mehr Harnstoff unzersetzt. Wie Diphenylharnstoff, zerfällt auch *Di-p-tolylharnstoff*<sup>6)</sup> in *Tri-p-tolylguanidin*<sup>7)</sup>, Kohlendioxyd und p-Toluidin. — *Di-o-tolylharnstoff*<sup>8)</sup> sublimirt beim Erhitzen im offenen Gefäß; im geschlossenen Gefäß bildet sich viel Toluidin und Kohlendioxyd, neben einer hochsiedenden Base; krystallisirtes Tri-o-tolylguanidin<sup>8)</sup> wurde nicht erhalten.

A. Haller<sup>9)</sup> fand, daß *Harnstoff* (1 Mol.) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (1 Mol.) im Wasserbade gespalten wird in *Kaliumcyanat* und Ammoniak:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KOH} = \text{CONH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Analog wird *Aethylharnstoff* zerlegt in *Kaliumcyanat* und Aethylamin; asymmetrischer *Diäthylharnstoff*<sup>10)</sup> in Kaliumcyanat und Diäthylamin. *Thioharnstoff* verwandelt sich schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung theilweise in Rhodanammonium; bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht Sulfo-

---

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 623. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 428. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1765. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, 640. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 492. — <sup>6)</sup> Weith, JB. f. 1876, 754. — <sup>7)</sup> Buff, JB. f. 1869, 641 f. — <sup>8)</sup> Berger, JB. f. 1879, 335 f. — <sup>9)</sup> Compt. rend. 102, 974; Ann. chim. phys. [6] 9, 275; Bull. soc. chim. [2] 45, 704. — <sup>10)</sup> JB. f. 1883, 636.

cyanat, Ammoniumsulfid und ein grosser Theil des Thioharnstoffs bleibt unangegriffen. *Aethylisocyanat* und *Aethylisocyanurat* werden durch alkoholisches Kali in Kaliumcarbonat und Aethylamin zerlegt.

Im Anschluß an Seine Untersuchung <sup>1)</sup> über die Condensation des Harnstoffes mit *Acetessigäther* hat R. Behrend <sup>2)</sup> das Verhalten *substituirtter Harnstoffe* gegen jenen Aether untersucht. — *Phenylharnstoff* vereinigt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure nicht mit *Acetessigäther*, auch verbindet er sich nicht mit diesem bei directem Erhitzen; leicht und glatt entsteht dagegen ein *Condensationsproduct*,  $C_{13}H_{16}N_2O_3$ , wenn die beiden Körper mit Aether unter Druck erhitzt werden. Man erhitzt 10 g Phenylharnstoff, 20 g Acetessigäther und 10 ccm Aether 6 Stunden auf 140 bis 150°. Es wird dabei Kohlensäure abgespalten. Die mit verdünnter Kalilauge gewaschene Reaktionsmasse wird in Aether gelöst, die Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt; es bleibt ein dickflüssiges, gelbes Oel,  $C_{13}H_{16}N_2O_3$  ( $= C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_2 - H_2O$ ); durch Alkalien oder Natriumalkoholat wird dasselbe gespalten in Kohlensäure, Alkohol, Aceton, Ammoniak und Anilin. Auch in seinem Verhalten gegen Säuren weicht dieses Phenylderivat von dem analog entstehenden *Uramidocrotonsäureäther* <sup>3)</sup> ab; während dieser durch Salzsäure gespalten wird unter Bildung von *Acetessigäther* und keiner Spur von Urethan, entsteht aus dem Condensationsproduct  $C_{13}H_{16}N_2O_3$  beim Kochen mit Salzsäure neben den Spaltungsproducten des Acetessigäthers, Ammoniak und Anilin, noch *Carbanilidsäureäther* <sup>4)</sup>, dessen Entstehung sich durch die vorhergehende Bildung von *Carbanil* nach der Gleichung  $COOC_2H_5 - CH_2 - C(CH_3) = [-NH - CO - NC_6H_5 -] + 2H_2O = CH_3CO - CH_3 + CONC_6H_5 + NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$  und dessen Vereinigung mit Alkohol erklärt. Der Carbanilidsäureäther entsteht auch beim Kochen des Condensationsproductes mit Wasser oder Schwefelsäure. — Durch Einwirkung von Brom auf Carbanidssäureäther

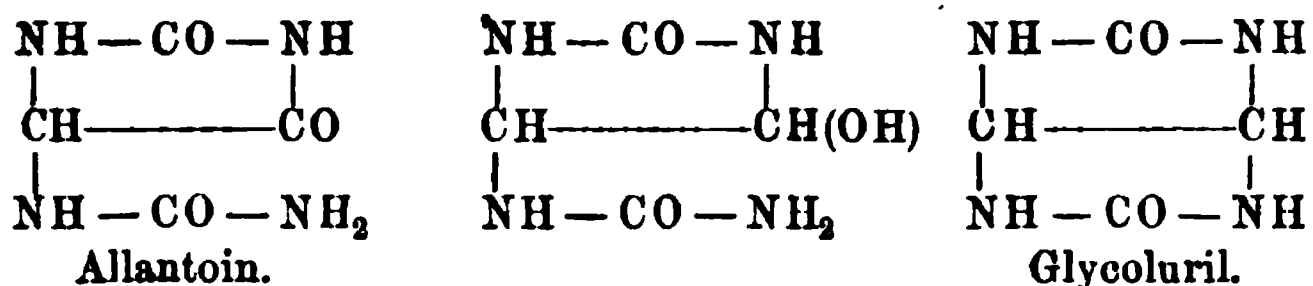
<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 654. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 219; Ann. Chem. 233, 1. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 654. — <sup>4)</sup> JB. f. 1870, 795.

bei Gegenwart von Wasser entsteht *p*-Monobromcarbanilidsäureäther,  $C_9H_{10}NO_2Br$ <sup>1)</sup>, bei 81° schmelzend; derselbe wurde durch alkoholisches Kali gespalten unter Bildung von *p*-Bromanilin. Sättigt man die ätherische Lösung des Carbanilsäureäthers mit Salpetrigsäure, so entsteht der *p*-Nitrocarbanilidsäureäther,  $C_9H_{10}N_2O_4$ , welcher aus verdünntem Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 127° krystallisirt; er ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther sehr wenig, in Wasser und Alkalien gar nicht löslich. Durch Kalilauge wird er beim Kochen gespalten und *Mononitrophenol* gebildet. Mit Zinn und Salzsäure in Alkohol wird der Nitroäther reducirt und es scheidet sich das schwer lösliche *Zinndoppelsalz* des *Amidoäthers* in breiten Nadelchen ab; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_9H_{11}N_2O_2)_2 \cdot SnCl_2 \cdot H_2O$ . Das aus diesem erhaltene *Chlorhydrat*,  $C_9H_{11}N_2O_2 \cdot HCl$ , ist in Wasser leicht löslich und bildet Nadeln. Mit Natriumcarbonat versetzt, liefert es den zuerst öligen *p*-Monoamidocarbanilidsäureäther,  $C_9H_{11}N_2O_2$ , in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74°. — *Diphenylharnstoff* vereinigt sich mit Acetessigäther unter denselben Bedingungen wie Phenylharnstoff. Gleiche Gewichtstheile jener Körper mit etwas Aether auf 140 bis 150° erhitzt, liefern neben Kohlensäure und unverändertem Diphenylharnstoff ein Oel, welches durch seine Löslichkeit in Aether von dem Harnstoff getrennt werden kann. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt verdunstet das Reactionsproduct als Oel von der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O_4 = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_{10}O_3 = COOC_2H_5CH_2 - C(CH_3, OH) - NC_6H_5 - CO(NHC_6H_5)$ . Durch Alkalien und Säuren wird dieses Diphenylderivat zersetzt und liefert dieselben Spaltungsproducte wie das Monophenylderivat. — Additionsproducte, analog dem Diphenylderivat, entstehen wahrscheinlich stets aus Harnstoffen und Acetessigäther, sie unterliegen indessen leicht einer Wasserabspaltung. Zur Darstellung des *Uramidocrotonsäureäthers* (l. c.) ist es nothwendig, die Lösung des Harnstoffs und Acetessigäthers über Schwefelsäure vollkommen einzutrocknen, wahrscheinlich, weil das durch Wasser

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 527 (Bromphenylurethan).

zersetzliche primäre Additionsproduct erst dann ein Molekül Wasser abspaltet; eine analoge Erscheinung zeigt das entsprechende Thioharnstoffderivat.

O. Widman<sup>1)</sup> hat gefunden, daß *Glycoluril*<sup>2)</sup> und *Acetylenharnstoff*<sup>3)</sup> identisch sind. Acetylenharnstoff, aus Glyoxal und Harnstoff dargestellt, wird beim Kochen mit Barythydrat wie Glycoluril in *Hydantoinsäure* und Harnstoff gespalten; Oxalsäure entsteht dabei nicht. Eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung ergab, daß bei 17° 1 Theil Glycoluril in 1090 Theilen Wasser, 1 Theil Acetylenharnstoff in 1060 Theilen Wasser löslich ist. Wie Glycoluril, so giebt Acetylenharnstoff ein in strohgelben Flocken ausfallendes Silbersalz; beide Verbindungen krystallisiren sowohl in kleinen Prismen als auch in langen Nadeln. Die Bildung des Acetylenharnstoffs oder Glycolurils durch Reduction des Allantoins ist nach folgenden Formeln verständlich:



Widman bemerkt hier, daß das Ausbleiben der Anhydridbildung bei dem Allantoin auffallend sei gegenüber dem spontanen Wasseraustritt bei der Reduction.

W. Wense<sup>4)</sup> hat das Verhalten des *Guanidins* gegen *Diketone* untersucht. — Durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung von *Phenanthrenchinon* (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von *Guanidin* (als Carbonat) (2 Mol.) erhält man eine Krystallmasse, welche, aus Wasser umkrystallisirt, in kleinen gelblichen Prismen erhalten wird. Die neue Verbindung *Phenanthrenchinondiguanyl*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ , wird durch Kochen mit Wasser in die Ausgangsproducte zerlegt; sie reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Bei 200° färbt sie sich dunkelviolet. Das *Chlorhydrat* des *Phenanthrenchinondiguanyls*, welchem wahrscheinlich die Constitu-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2477. — <sup>2)</sup> Rheineck, JB. f. 1864, 644. — <sup>3)</sup> Schiff, JB. f. 1877, 348. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 761.

tion  $[\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\text{N}-\text{C}(\text{NH},\text{NH}_2)]_2$  zukommt, krystallisirt in langen Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$ . *Benzilmonoguanyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}(\text{NH},\text{NH}_2)$ , entsteht aus gleichen Molekülen *Benzil* und Guanidin (als Carbonat) in alkoholischer Lösung beim Kochen; die sich ausscheidende Krystallmasse liefert aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind und nicht alkalisch reagiren. *Benzildiguanyl*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$ , entsteht auf gleiche Weise aus 1 Mol. *Benzil* und 2 Mol. Guanidincarbonat; aus kochendem Wasser krystallisirt es in farblosen Körnern. Dasselbe reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure; das *Chlorhydrat* derselben wird in langen Nadeln erhalten; das *Platindoppelsalz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ , bildet unlösliche kleine Würfel oder Blätter. — Zur Darstellung von *Phenanthren* empfiehlt Wense folgendes Verfahren: Eine Lösung von 3 Theilen Rohphenanthren in 5 Theilen Toluol wird auf  $10^\circ$  abgekühlt und die anthracenreichere Ausscheidung abfiltrirt; das gelöst Gebliebene wird nochmals auf gleiche Weise behandelt und danach destillirt. Krystallisation aus 70procentigem Alkohol liefert sodann reines Phenanthren (Schmelzpunkt  $96$  bis  $98^\circ$ ).

H. Giraud<sup>1)</sup> berichtete über die Eigenschaft des  $\alpha$ -Triphenylguanidins<sup>2)</sup>, aus dem geschmolzenen Zustande durch rasches Abkühlen in eine amorphe Modification überzugehen, welche, mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, unter Freiwerden von Wärme krystallinisch wird; dieser Uebergang in den krystallinen Zustand findet bei gewöhnlicher Temperatur auch, indessen langsam statt, schneller in der Wärme und augenblicklich bei einer Temperatur von etwa  $60^\circ$ . Auch durch Stoss findet Umwandlung der amorphen Modification in die krystallinische statt, nicht aber durch Druck.

Nach A. Wunderlich<sup>3)</sup> entstehen *Carbamincyamide* durch Addition von Natriumcyanamid an Isocyanate und Senföle nach der allgemeinen Gleichung  $\text{CONR} + \text{CN}_2\text{HNa} = \text{CO}(\text{NNaR}, \text{CN}_2\text{H})$ ;

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 46, 505. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 632 (Tricarbohexanilid). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 448.



die durch Einwirkung von Cyanamid auf cyansaures Kali entstehende *Amidodicyansäure*<sup>1)</sup> faßt Derselbe als einfachstes *Carbamincyanamid*,  $\text{NH}_2\text{CO}(\text{N}_2\text{CH})$ , auf. Zur Darstellung der Carbamincyanamide setzt man zu der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid allmählig die Isocyanate oder Senföle zu; die Additionsproducte scheiden sich während der Reaction aus und können vollständiger durch Aether ausgeschieden werden; sie vertragen das Eindampfen mit Alkohol oder Wasser und das Trocknen bei hoher Temperatur. Dem amidodicyansauren Natrium gleicht das *Aethylcarbaminnatriumcyanamid*, es ist in Alkohol unlöslich und giebt mit Kupfersalzen ein grünes, krystallisirendes Kupfersalz. Die Additionsproducte der Senföle mit Natriumcyanamid krystallisiren schön, sie geben mit Kupfersulfat keine krystallinische, sondern weisse, flockige Fällungen. Die Carbamincyanamide werden aus den Lösungen der Natriumverbindungen durch Säuren (nicht durch Kohlensäure) krystallinisch gefällt, und zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Cyanamid und den anderen Componenten. Es wurden analysirt: *Aethylcarbaminsilbercyanamid*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{OAg}$ ; *Methylthiocarbamin-natriumcyanamid*,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{SNa}$ ; *Aethylthiocarbamin-natriumcyanamid*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{SNa}$ ; *Allylthiocarbamin-natriumcyanamid*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{SNa}$ ; *Phenylthiocarbamin-natriumcyanamid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{SNa}$ . Die Natriumverbindungen setzen sich in alkoholischer Lösung mit Jodalkylen um, und zwar reagiren die Senfölderivate leicht, schwieriger die Isocyanate, und liefern indifferente, in Alkohol und heissem Wasser lösliche, gut krystallisirende Körper. *Methylthiocarbamin-äthylcyanamid*,  $\text{NH}(\text{CH}_3) - \text{CS} - (\text{CN}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , aus Aethylcarbaminnatriumcyanamid und Jodäthyl, schmilzt bei  $106^\circ$ ; *Aethylthiocarbaminmethylcyanamid*,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CS} - (\text{CN}_2\text{CH}_3)$ , aus Aethylthiocarbamin-natriumcyanamid und Jodmethyl schmilzt bei  $162^\circ$ ; *Allylthiocarbaminmethylcyanamid*,  $\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5) - \text{CS} - (\text{CN}_2\text{CH}_3)$ , schmilzt bei  $110^\circ$ ; *Phenylthiocarbaminäthylcyanamid*,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CS} - (\text{CN}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , schmilzt bei  $119^\circ$ ; *Carbaminäthylcyanamid*,  $\text{NH}_2 - \text{CO} - (\text{CN}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , schmilzt bei  $121^\circ$ . — *Amidodicyansäure* giebt, mit Schwefelammo-

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 712.



nium gekocht, *Monothiobiuret*,  $C_2H_5N_3OS \cdot H_2O$ , welches in asbestartigen Nadeln krystallisirt; analog entstehen aus Thiocarbamin-cyamiden *Dithiobiurete*. Die Biurete sind in Alkalien und Ammoniak leicht, die der Fettreihe auch in heissem Wasser und kaum in Aether löslich; *Phenyldithiobiuret*<sup>1)</sup> ist dagegen gar nicht in Wasser aber in heissem Alkohol und in Aether löslich. — Ammoniakalische Silberlösung regenerirt aus den Thiobiureten das Carbamincyamid. — Versuche, welche entscheiden, ob die Carbamincyamide sich von der Verbindung  $NH_2CO-NH(CN)$  oder  $NH_2CO-N=C=NH$  ableiten, werden in Aussicht gestellt. — Die Verbindung von der Constitution  $CO[-NH-C(NH)-NH-]$ , welche man bisher der Amidodicyansäure zuschrieb, glaubt Wunderlich durch Erwärmen des *Guanolins*<sup>2)</sup> auf 110 bis 120° erhalten zu haben.

E. Duvillier<sup>3)</sup> erhielt durch Zusammenstellenlassen von *Cyanamid* und *Aethylglycocoll* in wässriger Lösung ein neues Krea-

tinin, das *Aethylglycocyamidin*,  $\overline{C(NH)-NH-CO-CH_2-N(C_2H_5)}$ ; dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, platten Nadeln, aus Alkohol in kleinen Prismen; bei 25° löst es sich in 11,5 Theilen Wasser oder 96 Theilen Alkohol. — Er macht darauf aufmerksam, daß die Amidosäuren<sup>4)</sup> mit Cyanamid *Kreatine*, die substituirten Amidosäuren aber *Kreatinine*<sup>4)</sup> liefern und unter diesen nur Methylglycocoll und  $\alpha$ -Methylamidopropionsäure eine Ausnahme machen.

A. Huhn<sup>5)</sup> hat einige aromatische *Carbodiimide*<sup>6)</sup> untersucht. — Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in wasserfreiem, heissem Benzol vertheilten  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Dinaphtylschwefelharnstoff* entsteht das  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*Carbodinaphtylimid*,  $C(NC_{10}H_7)_2$ .  $\alpha$ -*Carbodinaphtylimid* krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, welche bei 93 bis 94° schmelzen.  $\beta$ -*Carbodinaphtylimid* wird in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten. Beide Carbodiimide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroläther. Durch kochenden verdünnten Weingeist werden sie in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*Dinaphtylharn-*

<sup>1)</sup> Identisch mit Glutz' Verbindung  $C_8H_9S_2N_3$ , JB. f. 1870, 412. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1874, 819; f. 1878, 350. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 211. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 420; f. 1882, 380; f. 1883, 485; f. 1885, 639. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2404. —

<sup>6)</sup> Will, JB. f. 1881, 339 f. (Carbodiphenylimid u. s. w.).

stoff verwandelt. Schwefelwasserstoff wird von ihnen addirt, wenn derselbe in eine kochende Benzol-, Xylol- oder Cumollösung derselben eingeleitet wird, und zwar entsteht der  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff schon beim Kochpunkt des Benzols, der isomere  $\beta$ -Dinaphtylsulfoharnstoff dagegen nur in kochendem Cumol. — Durch Erhitzen der Diimide mit Schwefelkohlenstoff auf  $200^{\circ}$  erhält man glatt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylsenföl<sup>1)</sup>. — Aus *Phenyl-p-tolylthioharnstoff* und *Phenyl-o-tolylthioharnstoff*<sup>2)</sup> entstehen auf gleiche Weise, durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd in Benzol, unter Ausschluss von Wasser, *Carbophenyl-p-tolylimid* und *Carbophenyl-o-tolylimid*, welche frisch destillirt mehr oder weniger bewegliche Liquida sind; sie erstarren allmählich glasartig, offenbar (?) in polymere Körper übergehend. Beim Erhitzen entsteht die flüssige Modification wieder. Der Siedepunkt der beiden Isomeren liegt bei  $330^{\circ}$ . Kochender verdünnter Alkohol bewirkt ihren Uebergang in *Phenyl-p-tolylharnstoff* und *Phenyl-o-tolylharnstoff*. Schwefelwasserstoff wird von ihnen aufgenommen unter Bildung der Sulfoharnstoffe. Schwefelkohlenstoff läßt aus ihnen bei  $180$  bis  $200^{\circ}$  Senföle entstehen, nämlich *Phenylsenföl* und *p-* resp. *o-Tolylsenföl*. Auch die beiden gemischten Carbo-diimide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroläther. — In concentrirter alkoholischer Lösung setzt sich Carbophenyl-p-tolylimid mit Anilin um unter Bildung des *unsymmetrischen Diphenyl-p-Tolylguanidins*,  $C(NC_6H_5, NHC_6H_5, NHC_7H_7)$ ; dieses krystallisirt aus Alkohol in Körnern und schmilzt bei  $126$  bis  $127^{\circ}$ , es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das in heißem Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*,  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ , wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ein röthliches, scheinbar amorphes Pulver, ist in Wasser schwer löslich. — *Unsymmetrisches Di-o-tolylphenylguanidin*,  $C(NC_7H_7, NHC_7H_7, NHC_6H_5)$ , entsteht aus Carbophenyl-o-tolylimid und o-Toluidin in Benzollösung; es bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt  $112^{\circ}$ . In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, aus concentrirten

<sup>1)</sup> JB. f. 1858, 850; f. 1881, 477. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 538.

Lösungen krystallisirt es in Körnern. Das in Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*,  $C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl$ , bildet prismatische Krystalle; das *Platindoppelsalz*,  $(C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , wird in orangegelben Tafeln erhalten. — *Symmetrisches Diphenyl-p-tolylguanidin*,  $C(NC_7H_7)(NHC_6H_5)_2$ , durch Einwirkung von Bleioxyd und p-Toluidin auf *Sulfocarbanilid* gewonnen, schmilzt bei 120 bis 121°; aus heißem Alkohol krystallisirt es in Körnern, aus heißem verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Das *Chlorhydrat*,  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ , bildet in Wasser leicht lösliche Tafeln; das *Platindoppelsalz*,  $(C_{20}H_{19}N_3H_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein rothgelbes Pulver. — *Symmetrisches Phenyl-di-o-tolylguanidin*,  $C(NC_6H_5)(NHC_7H_7)_2$ , wurde sowohl aus Carbodi-o-tolylimid mit Anilin, als auch aus Di-o-tolylthioharnstoff mit Bleioxyd und Anilin dargestellt; es schmilzt bei 102°. Aus Alkohol krystallisirt es in Körnern oder verfilzten Nadeln, welche in Benzol und warmem Alkohol oder Aether leicht löslich sind. Das *Chlorhydrat*,  $C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl$ , bildet leicht lösliche Tafeln; das *Platindoppelsalz*,  $(C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , scheidet sich aus concentrirter Lösung in orangegelben Tafeln aus.

G. Mc Gowan<sup>1)</sup> hat einige Derivate des *Schwefelharnstoffs* untersucht. — Trägt man in eine kalte verdünnte alkoholische (80, bis 90 proc.) Lösung des Schwefelharnstoffs *Trichlormethylsulfonchlorid*<sup>2)</sup> ein, so scheiden sich Nadeln des *Dischwefelharnstoffdichlorids*<sup>3)</sup>,  $(CS=N_2H_4)_2Cl_2$ , ab; durch Aether wird dasselbe vollständig ausgeschieden und im Filtrat bleibt eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Das Dischwefelharnstoffchlorid wird analog dem Diselenharnstoffchlorid durch Alkalien zerlegt; mit Salzsäure läßt es sich unverändert kochen, während es sich mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Mit Salpetersäure oder Kalisalpeter setzt sich das Dichlorid in wässriger Lösung um und liefert das *Dischwefelharnstoffdinitrat*,  $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$ , in Prismen, welche sich, über 60° erhitzt, zer-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 188. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 339; f. 1884, 1305. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, 719 (Chlorsulfoharnstoff).

setzen und in wässriger warmer Lösung oder bei Zusatz von Alkalien Schwefel abscheiden. — Auch Chlorjod wirkt auf Schwefelharnstoff unter Bildung des Schwefelharnstoffdichlorids; mit Jodkalium in alkoholischer Lösung setzt es sich nach der Gleichung  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = 2\text{KCl} + \text{J}_2 + 2\text{CSN}_2\text{H}_4$  schnell um. Durch Zusammenreiben der beiden Verbindungen jedoch mit wenig Alkohol in kleinen Mengen erhält man das *Dischwefelharnstoffdijodid*, welches mit Benzol gewaschen und aus diesem krystallisiert in farblosen Prismen erhalten wird; es zersetzt sich beim Erwärmen und bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Aether unter Abscheidung von Jod. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen oder nach Zusatz von Alkali Schwefel ab; Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bewirkt Abscheidung von Jod.

Nach S. M. Losanitsch<sup>1)</sup> krystallisiert reines *Sulfocarbanilid*<sup>2)</sup> aus einer schwach gesättigten, warmen alkoholischen Lösung in grossen, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 151°; dieselben sind nach Arzruni rhombisch:  $a:b:c = 0,7150:1:3,25917$  und zeigen die Flächen (001), (110), (111). Spaltbarkeit nach (001), welche Flächen auch Perlmutterglanz zeigen. Beobachtete Winkel:  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 71^\circ 8'$ ;  $(110):(111) = 10^\circ 7'$ ;  $(110):(001) = 90^\circ 2'$ ;  $(111):(001) = 79^\circ 53'$ ; Ebene der optischen Axen (100); scheinbarer Axenwinkel für Lithiumlicht  $96^\circ 10,5'$ ; für Natriumlicht  $95^\circ 40'$ ; für Thalliumlicht  $95^\circ 7'$ .

Nach C. Reimar<sup>3)</sup> entsteht durch Einwirkung von *Methyljodid* auf *Dibenzylthioharnstoff*<sup>4)</sup> *Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl*,  $\text{CH}_3\text{SC}(\text{NHC}_7\text{H}_7, \text{NC}_7\text{H}_7)$ . Zur Darstellung desselben werden jene Körper zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt; das Reactionsproduct wird sodann in viel heissem Wasser gelöst und durch Natriumcarbonat die neue basische Verbindung als Oel abgeschieden, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das *Sulfat* der Base,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , ist in Wasser und Alkohol leicht, in angesäuertem Wasser

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1821. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 735; f. 1883, 719 (Diphenylthioharnstoff). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2348. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1882, 388 (Jodalkyle gegen Ditolylthioharnstoffe).

schwer löslich und schmilzt bei  $145^{\circ}$ . Das leicht lösliche *Chlorhydrat* krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$ . Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{16}H_{18}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt in vierseitigen Prismen. Das *Jodhydrat*,  $C_{16}H_{18}N_2S \cdot HJ$ , krystallisirt in prachtvollen Octaëdern, wenn der Harnstoff längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl stehen bleibt; dieselben sind schwer löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol und schmelzen bei  $99^{\circ}$ . — Analog entsteht aus *Dibenzylthioharnstoff* und Aethyljodid das *Jodhydrat* des *Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyls*,  $C_2H_5SC(NHC_7H_7, NC_7H_7) \cdot HJ$ , in breiten Prismen, vom Schmelzpunkt  $93^{\circ}$ ; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, fast gar nicht in Aether. Die freie Base wird durch Alkalien als Oel gefällt; das *Sulfat*,  $C_{17}H_{20}N_2S \cdot H_2SO_4$ , derselben krystallisirt in großen, rhombischen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{17}H_{20}N_2SHCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet feine Nadeln. — Auf gleiche Weise wurden *Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl* und *-thioamyl* dargestellt, indessen noch nicht beschrieben.

F. Moine<sup>1)</sup> untersuchte das Verhalten der *Senföle* und des *Thiosinnamins* gegen zweibasische Säuren und deren Anhydride. — *Phtalsäure* und *Allylsenföl* liefern im molekularen Mengenverhältniß, auf  $145^{\circ}$  erhitzt, neben Carbonylsulfid *Allylphtalimid*<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 = [-CO - O - C(NC_3H_5) -]$ . Dieses vereinigt sich mit Brom zu dem *Dibromid*,  $C_6H_4 = [-CO - O - C(NC_3H_5Br_2) -]$ , welches bei  $108$  bis  $109^{\circ}$  schmilzt. Das auf gleiche Weise aus Bernsteinsäure erhaltene *Allylsuccinimid*,  $C_2H_4 - (CO - N(C_3H_5) - CO -)$ , ist eine helle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei  $244$  bis  $245^{\circ}$  ( $730$  mm) siedet;  $d_0 = 1,1543$ ;  $d_4^{10} = 1,1432$ ;  $d_4^{66} = 1,1112$ ;  $d_4^{100} = 1,0677$ ; es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, destillirt beinahe unzersetzt und vereinigt sich mit Brom. Ebenso entsteht aus *Bernsteinsäure* und *Phenylsenföl* neben wenig Succinanilid das *Phenylsuccinimid*<sup>3)</sup>. *Malonsäure* giebt unter gleichen Bedingungen

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. [4] 4, 201. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 407. — <sup>3)</sup> JB. f. 1872, 703 (Succinanilid).

Acetanilid und *Malondianilid*<sup>1)</sup>; *Camphersäure*, mit *Allylsenfö* erhitzt, bildet *Allylcamphersäureimid*,  $C_8H_{14}(-CO-NC_3H_5-CO)$ , welches bei 48 bis 49° schmilzt, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether ist. — Phtalsäureanhydrid reagirt bei 145° nicht mit Allylsenfö. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* mit *Allylthioharnstoff* auf 155° entsteht *Allylphtalimid* und Phtalimid; auf gleiche Weise erhält man aus *Camphersäureanhydrid* bei 170° das oben erwähnte *Allylcamphersäureimid* und *Camphersäureimid*.

H. Stolte<sup>2)</sup> hat durch Einwirkung von *Natriumselenid* auf *Isocyanphenylchlorid*<sup>3)</sup>,  $C_6H_5NCCl_2 + Na_2Se = 2NaCl + C_6H_5NCSe$ , *Phenylselensenfö* erhalten. — Das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge, Eindampfen der Lösung, Trocknen und Pulvern erhaltene Natriumselenid wurde im Ueberschuss mit Isocyanphenylchlorid zusammengebracht und letzteres zur Mäßigung der Reaction mit Aether verdünnt. Die ätherische Lösung hinterläßt verdunstet das *Phenylselensenfö*,  $C_6H_5NCSe$ , welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ein gelbrothes Oel bildet; dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen nur schwachen Geruch. Die ätherische Lösung des Phenylselensenfö's giebt mit Ammoniak den *Monophenylselenharnstoff*<sup>4)</sup>, mit Anilin den *Diphenylselenharnstoff*,  $CSe(NHC_6H_5)_2$ , welcher aus Alkohol krystallisirt und bei 186° unter Zersetzung schmilzt.

A. Verneuil<sup>5)</sup> hat Seine Untersuchungen<sup>6)</sup> über Stickstoffverbindungen des Selens nunmehr im Zusammenhange veröffentlicht. — Eine Verbindung des *Selenharnstoffs* mit *Chlorsilber*,  $2CSeN_2H_4 \cdot AgCl$ , wird erhalten, indem man 1 g Selenharnstoff in 80 g Wasser bei 40° löst, mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt und zu der filtrirten Lösung  $\frac{1}{3}$  Aequivalent Silbernitrat in 2procentiger, auf 40° erwärmter wässriger Lösung hinzufügt; die Verbindung mit Chlorsilber krystallisirt in weissen Nadeln. — Selenharn-

1) JB. f. 1884, 1110. — 2) Ber. 1886, 2350. — 3) JB. f. 1874, 813. —

4) Siehe Stolte, diesen JB.: Organometallverbindungen. — 5) Ann. chim. phys. [6] 9, 289. — 6) JB. f. 1884, 508; f. 1885, 649.

stoff giebt in verdünnter, mit  $\frac{1}{2}$  Aequivalent *Quecksilberchlorid* versetzter Lösung weisse Nadeln der *Verbindung*  $4(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot \text{HgCl}_2$ . Gleiche Aequivalente von Selenharnstoff und Quecksilberchlorid vereinigen sich in verdünnter wässriger Lösung zu der in Nadeln krystallisirenden *Verbindung*  $2\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}_2$ . Auch mit Kupfersulfat liefert Selenharnstoff einen weissen, mit Kupferchlorid einen gelatinösen Niederschlag. Mit Ferrisulfat giebt Selenharnstoff sofort eine Fällung des *Oxytriselenharnstoffsulfats*. — Ein langsamer, durch Luft verdünnter Chlorstrom giebt in der wässrigen Lösung des *Selencyankaliums* (1:10) eine Fällung eines rothen Körpers<sup>1)</sup>, welcher bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in eine gelbe Verbindung übergeht. Diese letztere ist *Cyantriselen* oder *Selenselenocyanat*,  $(\text{CN})_2\text{Se}_3 = (\text{CNSe})_2\text{Se}$ ; es krystallisirt aus Chloroform in goldgelben Täfelchen, aus Wasser scheidet es sich in Nadeln ab, seine Lösungen in Aether und Alkohol zersetzen sich unter Abscheidung von Selen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es nach der Gleichung  $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCN} + \text{SeO}_2 + 5\text{Se}$ ; bei Gegenwart von Calciumcarbonat dagegen unter Bildung von *Selencyansäure*,  $2(\text{CN})_2\text{Se}_3 + 3\text{CaCO}_3 = 2(\text{CNSe})_2\text{Ca} + \text{CaSeO}_3 + \text{Se} + 3\text{CO}_2$ . — Im Vacuum auf  $108^\circ$  erhitzt, zersetzt sich Cyantriselen und es entsteht *Cyanmonoselen*<sup>2)</sup>,  $(\text{CN})_2\text{Se}$ , welches in Form eines krystallinischen Sublimats erhalten wird; es riecht sehr stark zum Niesen reizend, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich dagegen in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch kochendes Wasser wird das Cyanmonoselen in Cyanwasserstoff, Selenigsäure und Selen zerlegt, in der Kälte dagegen entsteht Cyantriselen, neben Selencyanammonium, Selenigsäure und Cyanwasserstoff. Die beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Selencyankalium sich anfänglich ausscheidende rothe Verbindung ist ein *Doppelsalz* von Selenselenocyanat und Selencyankalium:  $(\text{CNSe})_2\text{Se} \cdot \text{CNSeK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; man erhält dieses auch, wenn Selenselenocyanat mit der berechneten Menge Selencyankalium in

<sup>1)</sup> JB. f. 1860, 238; Ann. chim. phys. [6] 9, 326; Compt. rend. 103, 144; Bull. soc. chim. [2] 46, 193. — <sup>2)</sup> JB. f. 1861, 341.



alkoholischer Lösung (90proc.) versetzt wird. Die alkoholische Lösung des reinen Doppelsalzes zersetzt sich sehr bald unter Ausscheidung von Selen und hinterläßt nach dem Verdampfen die *Verbindung*  $C_3N_3Se_3K = (CNSe)Se(CN).CNSeK$ . Die analoge *Ammoniumverbindung*,  $(CNSe)Se(CN).CNSeNH_4$ , entsteht durch längeres Kochen des Selenselenocyanats mit wasserhaltigem Aether und auch durch Einwirkung von Chlor auf Selencyanammonium. Die entsprechende Natriumverbindung konnte nicht erhalten werden. — Neben dem Selenselenocyanat entsteht bei Einwirkung eines sehr verdünnten Chlorstroms auf Selencyankalium etwas Cyanmonoselen. — Brom wirkt wie Chlor auf Selencyankalium, während Jod nur bis zur Bildung des *Doppelsalzes*  $C_3N_3Se_4K.H_2O$  einwirkt. — Eine concentrirte Lösung von *Selenharnstoff* liefert, mit überschüssiger *Salzsäure* versetzt und im Vacuum verdunstet, farblose Blätter, in welcher wahrscheinlich das *Chlorhydrat*,  $2CSe(NH_2)_2.HCl$ , vorliegt. Ebenso wurde ein *Nitrat* des Selenharnstoffs als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten; beide Salze oxydiren sich an der Luft.

Die sich an Obiges anschließenden Mittheilungen Verneuil's über *Selenstickstoff* haben schon nach einer früheren Veröffentlichung Berücksichtigung<sup>1)</sup> gefunden.

### Harnsäure und Abkömmlinge.

G. Ciamician und P. Magnaghi<sup>2)</sup> haben Ihre Beobachtungen, betreffend die Ueberführung des *Alloxans* in *Tetrachlorpyrimidin*<sup>3)</sup> auch an anderer Stelle mitgetheilt.

Nach R. Behrend<sup>4)</sup> entsteht durch Kochen des *Dibromoxymethyluracils*<sup>5)</sup> mit Alkohol in glatter Reaction, entsprechend der Gleichung  $C_5H_6Br_2N_2O_3 = C_5H_5BrN_2O_2 + HBr$ , *Bromethyl-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 243. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 173. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 658. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 236, 57. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 655.



*uracil* <sup>1)</sup>. Der Alkohol wird durch die abgespaltene Unterbromigsäure zu Aldehyd oxydirt und es bildet sich zugleich ein wenig Essigäther. Das Dibromoxymethyluracil giebt mit Alkalien behandelt beide Bromatome ab; die entstehenden Körper konnten noch nicht untersucht werden, doch wurde festgestellt, daß sich weder Harnstoff noch Ammoniak bildet. Auch beim Kochen mit Wasser wird Dibromoxymethyluracil zersetzt unter Bildung eines flüchtigen schweren Oeles vom Geruch des Aethylenbromids. — *Dichloroxymethyluracil*,  $C_5H_5Cl_2N_2O_3$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf in der vier- bis fünffachen Menge Wasser suspendirtes Methyluracil, bis die Lösung gerade dauernd grünlich gefärbt wird. Das Dichloroxymethyluracil ist weniger zersetzlich als die analoge Bromverbindung; es krystallisirt aus Wasser in tafelförmigen, von Grünhut untersuchten Krystallen; dieselben sind asymmetrisch;  $a : b : c = 0,9468 : 1 : 2$ ;  $\alpha = 105^\circ 6'$ ;  $\beta = 48^\circ 35'$ ;  $\gamma = 55^\circ 21'$ ;  $A = 79^\circ 12'$ ;  $B = 49^\circ 44'$ ;  $C = 56^\circ 49'$ ; beobachtete Flächen: (100), (010), (001), ( $\bar{1}20$ ); beobachtete Winkel: (100) : (010) =  $49^\circ 44'$ ; (100) : (001) =  $59^\circ 49'$ ; (100) : ( $\bar{1}20$ ) =  $88^\circ 58,5'$ ; (010) : ( $\bar{1}20$ ) =  $34^\circ 4'$ ; (001) : (010) =  $79^\circ 12'$ ; (001) : ( $\bar{1}20$ ) =  $77^\circ 45'$ . Spaltbarkeit nach (001). Durch Kochen mit Wasser erleidet die Verbindung langsam Zersetzung unter Bildung eines nach Chloroform riechenden Oeles. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° findet vollständige Zersetzung statt, wobei neben Ammoniak noch nicht untersuchte Producte entstehen. Durch kochenden Alkohol wird es nicht zersetzt, bei höherer Temperatur, 140 bis 150°, ein bis jetzt nicht untersuchter Körper gebildet. In Alkohol und Aether ist Dichloroxymethyluracil ziemlich löslich. Erwärmt man dasselbe mit überschüssigem Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so entsteht *Chlormethyluracil*,  $C_5H_5ClN_2O_2$ ; dieses kann durch Krystallisation aus Wasser oder Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden. Es ist in Wasser und Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich und bildet stark lichtbrechende Nadelchen. — Durch concentrirte Salpetersäure wird *Dibromoxymethyluracil* zu *Dibrom-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 655.

*barbitursäure* <sup>1)</sup> oxydirt. Man trägt jenes in kalt gehaltene, rothe, rauchende Salpetersäure zu kleinen Mengen ein, so lange es gelöst wird, beim Stehen scheidet sich die Dibrombarbitursäure aus; die Mutterlauge giebt mit Wasser verdünnt ein nach Chlorpikrin riechendes Oel und hinterläßt beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure gereinigte Dibrombarbitursäure bildet nach Grünhut rhombische Krystalle, an denen nur die drei Pinakoide auftreten. Durch Bromwasser wird sie in *Tribromacetylharnstoff* <sup>2)</sup> übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 158° (nach Baeyer bei 148°) liegt. — Aus 100 g Methyluracil kann man 240 g Dibromoxymethyluracil und aus diesem 120 g Dibrombarbitursäure gewinnen. — *Dichlorbarbitursäure*,  $C_4H_2Cl_2N_2O_3$ , entsteht, wenn man 5 bis 7 g Dichloroxymethyluracil in kleinen Mengen in 8 bis 10 ccm heisse, rothe, rauchende Salpetersäure einträgt; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden in kaltem Wasser in Lösung gebracht und diese über Schwefelsäure verdunstet. Die genannte Säure krystallisirt neben Nadelchen einer anderen Substanz in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Diese sind nach Grünhut rhombisch;  $a : b : c = 0,7766 : 1 : 0,8929$  und isomorph mit denen der Dibrombarbitursäure. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (430), (110), (560), (120), (014), (035), (212), (7.16.8); beobachtete Winkel: (100):(110) = 37° 50'; (100):(120) = 56° 59'; (010):(560) = 46° 18'; (010):(430) = 59° 15'; (001):(014) = 12° 35'; (010):(035) = 61° 52'; (100):(212) = 43° 23'; (001):(212) = 50° 53'; (120):(7.16.8) = 27°. Spaltbarkeit nach (010). Dichlorbarbitursäure ist in Wasser leicht, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Die Mutterlaugen der Dichlorbarbitursäure geben mit Zinnchlorür einen Niederschlag, bestehend aus feinen Nadelchen oder tafelförmigen Krystallen; die letzteren sind wasserhaltige *Barbitursäure*,  $C_4H_4N_2O_3 \cdot 2H_2O$ , während die Nadelchen ein intermediäres Reduktionsproduct zwischen Dichlorbarbitursäure und Barbitursäure zu sein scheinen. Die früher für Dibromoxymethyluracil gegebene Formel  $[-NH-CO$

<sup>1)</sup> JB. f. 1863, 634. — <sup>2)</sup> JB. f. 1864, 635.

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CBr}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-$ ] wird durch die neuen Beobachtungen bestätigt.

R. List<sup>1)</sup> hat das Condensationsproduct aus *Thioharnstoff* und *Acetessigäther*<sup>2)</sup> untersucht; zur Darstellung desselben werden 13 g Acetessigäther (1 Mol.), 8 g Thioharnstoff (1 Mol.) und 10 ccm absoluter Alkohol mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt einige Tage stehen gelassen, sodann stellt man die Reaktionsmasse im Vacuum über Schwefelsäure zur Entfernung von Alkohol und Wasser. Das krystallinische Product zerfällt mit Wasser behandelt in seine Componenten, mit alkoholischem Kali gekocht, erstarrt die Lösung, indem sich das Kaliumsalz des Thiomethyluracils ausscheidet. Die Condensation vollzieht sich leicht nur mit einem noch viel Rhodanammonium enthaltenden Thioharnstoff und wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird. — Aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirt das *Thiomethyluracil*,  $(\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-)$ , in Aggregaten von unregelmäßigen, sechseitigen Blättchen; es ist in Alkohol und Aether nahezu unlöslich, in Wasser, auch kochendem, schwer löslich; 1000 g Wasser von 21° lösen 0,549 g; es zersetzt sich, über 280° erhitzt, unter Braunfärbung. Dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen von Acetessigäther und Thioharnstoff. Versetzt man die wässrige Lösung des Uracils mit Silbernitrat, so fällt das voluminöse, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak unlösliche *Silbersalz*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_2\text{SO}$ , nieder; ebenso erhält man mit Kupfersulfat das amorphe, hellgelbe *Kupfersalz*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CuN}_2\text{SO}$ ; mit Quecksilberchlorid das *Quecksilbersalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{OS})_2\text{Hg}$ , in mikroskopisch feinen Nadelchen; mit Bleiacetat entsteht keine einheitliche Fällung. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{KN}_2\text{SO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen des Thiomethyluracils mit alkoholischem Kali erhalten, bildet Aggregate kleiner Nadelchen, dasselbe wird durch Kohlensäure zersetzt. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NaN}_2\text{SO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mit Natriumalkoholat dargestellt, besteht aus großen, hellen Krystallen, die an der Luft verwitern. Die Lösungen der Alkalisalze geben folgende Fällungen: mit Kupfersulfat schmutziggrün,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 1. — <sup>2)</sup> Nencki und Sieber, JB. f. 1882, 383.

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat weiß, mit Mangan, Nickel und Kobalt beim Kochen flockig. Salze mit zwei Atomen Kalium oder Natrium konnten nicht erhalten werden. — Kocht man Thiomethyluracil (1 Mol.) mit Natriumalkoholat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.), so entsteht der *Methyläther*,  $C_6H_8N_2SO$ , welcher aus Alkohol in prismatischen Blättchen, aus kochendem Wasser in verfilzten Nadeln, mit Krystallwasser, das an der Luft entweicht, krystallisirt. Er erweicht bei  $210^\circ$ , schmilzt bei  $219$  bis  $220^\circ$  und sublimirt unzersetzt; er löst sich in Alkalien und Säuren. Die ammoniakalische Lösung des *Methyläthers* giebt mit Silbernitrat ein *Silbersalz*,  $C_6H_7AgN_2SO$ . Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther des Thiomethyluracils*,  $C_7H_{10}N_2OS$ , krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt  $144$  bis  $145^\circ$ . — *Thiomethyluracilessigäther*,  $C_9H_{12}N_2SO_3$ , aus dem Natronsalz des Thiomethyluracils und Chloressigäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $142$  bis  $143^\circ$ . Mit alkoholischem Natron verseift, giebt er *Thiomethyluracilessigsäure*,  $C_7H_8N_2SO_3$ , welche in kochendem Wasser und kochendem Alkohol löslich ist und in diamantglänzenden Nadeln aus ersterem krystallisirt; sie bräunt sich bei  $180^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung bei  $203$  bis  $204^\circ$ . — *Thiomethyluracil* löst sich in bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure, aus welcher Lösung nach mehrtägigem Stehen eine unbeständige Verbindung krystallisirt, wahrscheinlich ein Additionsproduct, das, aus der Mutterlauge herausgenommen, in Thiomethyluracil und Bromwasserstoff zerfällt. Trockenes Brom und Chlor reagirt energisch mit Thiomethyluracil unter Bildung verschiedener Producte. Bei Gegenwart von Wasser reagirt Brom im Sinne der Gleichung  $C_5H_6N_2SO + 12Br + 6H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + H_2SO_4 + 10BrH$ , es entsteht *Dibromoxymethyluracil* <sup>1)</sup>; analog bildet sich mit Chlor das *Dichloroxymethyluracil*,  $C_5H_6Cl_2N_2O_3$ , welches sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heißem Wasser oder Alkohol löst. Jod wirkt weder in alkalischer noch in neutraler, wässriger Lösung auf Thiomethyluracil ein. — Durch Kochen mit Bleiacetat

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 655.

oder Bleioxyd wird Thiomethyluracil in *Methyluracil*<sup>1)</sup> verwandelt; der Versuch, das Schwefelatom des Thiomethyluracils durch Imid zu ersetzen, indem man jenes mit Bleioxydhydrat und Ammoniak behandelte, gelang nicht. — Thiomethyluracil mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, lieferte Methyluracil, ebenso wirkte Essigsäureanhydrid bei 180 bis 190°. — Thiomethyluracil mit concentrirtem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, führte ebenfalls zu Methyluracil; auch der Methyläther des Thiomethyluracils giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt Methyluracil neben Methylmercaptan, in den Aethern sind also die Alkyle an Schwefel gebunden.

A. Köhler<sup>2)</sup> berichtete über Nitroderivate des *Methyluracils*<sup>3)</sup>. — *Nitrouracilcarbonsäure*,  $C_5H_3N_3O_6 \cdot 2H_2O$ , wird wie folgt gewonnen. 2 g Methyluracil werden mit 5 ccm gleicher Theile rother rauchender Salpetersäure, und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 übergossen; die dunkelbraune Flüssigkeit läßt man 24 Stunden stehen und erwärmt dann vorsichtig bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bis die Flüssigkeit hellgelb geworden. Die sich beim Stehen ausscheidenden Krystalle werden in kaltem Wasser gelöst, wobei geringe Mengen der Verbindung  $C_5H_2N_4O_3$  (s. u.) ungelöst bleiben, und wird die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Die anschließenden Krystalle der neuen Säure sind nach Grünhut rhombisch;  $a:b:c = 0,323:1:1,081$ ; beobachtete Flächen: (010), (110), (011); gemessene Winkel: (010):(110) = 72° 6,5' und (010):(011) = 42° 46'; Spaltbarkeit nach (011). Sie verlieren an der Luft Krystallwasser und zersetzen sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen, indem sie Kohlensäure abspalten und *Nitrouracil*<sup>4)</sup> liefern. — Das saure Kalisalz der *Nitrouracilcarbonsäure*,  $C_5H_4N_3O_6K$ , giebt in heisser concentrirter Lösung mit Silbernitrat das schwere, gelbe *Silbersalz*  $C_5H_3N_3O_7Ag_2$ , mit Bleinitrat das *Bleisalz*  $C_5H_3N_3O_7Pb \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , in weissen Nadelchen. In wässriger Lösung spaltet die Nitrouracilcarbonsäure beim Kochen Kohlensäure ab unter Bildung von Nitrouracil. Nitrouracilcarbonsäure oder das Kaliumsalz derselben liefern in Alko-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 654. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 236, 32. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 654. — <sup>4)</sup> Dasselbst 656.

hol beim Einleiten von Chlorwasserstoff *Nitrouracilcarbonsäureäther*,  $C_7H_7N_3O_6$ , welcher in Alkohol und Wasser schwer löslich ist, in monoklinen Prismen krystallisirt und bei  $250^\circ$  unter Zersetzung schmilzt; er wird durch Alkalien und Ammoniak schon in der Kälte verseift; das *Ammoniaksalz* der Nitrouracilcarbonsäure scheidet sich in feinen Nadelchen ab. — Durch Reduction der Nitrouracilcarbonsäure mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure von 25 Proc. entsteht unter heftiger Reaction, welche durch Abkühlen zu mäßigen ist, die *Amidouracilcarbonsäure*,  $C_5H_5N_3O_4$ ; die Ausbeute ist schlecht, man erhält die Säure leichter durch Verseifung ihres Aethers, indem man denselben in Kalilauge löst und die Lösung nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Durch Salzsäure wird sodann die neue Säure gefällt, welche aus heißem Wasser in gelblichen Nadelchen krystallisirt. Mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft, giebt sie die Murexidreaction. Auf  $150$  bis  $160^\circ$  erhitzt, wird die Amidouracilcarbonsäure braun, spaltet Kohlensäure ab und liefert *Amidouracil*<sup>1)</sup>. Das *Kaliumsalz* der *Amidouracilcarbonsäure*,  $C_5H_6N_3O_5K \cdot H_2O$ , entsteht in gelben Nadeln beim Einengen der Säure mit der berechneten Menge Kalilauge; es verliert bei  $150^\circ$  ein Molekül Wasser. Demselben wird die Constitution  $NH_2CONH - C(COOH) = C(NH_2) - COOK \cdot H_2O$  zugeschrieben; in dem durch Umsetzung desselben mit Metallsalzen erhaltenen anderen Salze soll die Lactambildung wieder hergestellt sein und das andere Carboxyl die sauren Eigenschaften bedingen (? R.). Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , fällt amorph aus, ist in Wasser schwer löslich und verliert bei  $140^\circ$  das Krystallwasser. Das *Silbersalz*,  $C_5H_4N_3O_4Ag$ , ein krystallinischer Niederschlag, ist in Wasser unlöslich. Das *Bleisalz*,  $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$ , bildet in Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nadelchen. Das Quecksilbersalz ist gelb-amorph, das Kupfersalz grün und amorph. — Reducirt man den Nitrouracilcarbonsäureäther mit Zinn und Salzsäure, so entsteht ein Gemisch von *Amidouracil*-,  $C_5H_5N_3O_4$ , und *Oxyuracilcarbonsäureäther*,  $C_7H_8N_2O$ , und zwar der letztere in

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 657.

größerer Menge, wenn die Reduction in der Wärme ausgeführt wird; eine Trennung derselben gelingt nicht; das ohne Erwärmen dargestellte Reactionsproduct liefert verseift reine *Amidouracil-carbonsäure*. Das Gemisch der Säureäther ist in heissem Wasser schwer löslich und bildet feine, bei  $260^\circ$  schmelzende Nadeln. — Uebergießt man 4 g *Methyluracil* mit 10 ccm rauchender Salpeter- und Schwefelsäure und fügt 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, so tritt heftige Reaction ein; die dickflüssige Reactions- masse scheidet auf Zusatz von Wasser *Nitrouracil*<sup>1)</sup> ab. — Die *Verbindung*  $C_5H_2N_4O_5$  (siehe oben) entsteht bis zu 50 Proc. nach folgendem Verfahren: 2 g Methyluracil, 5 g eines Gemisches von gleichen Theilen rother, rauchender Salpetersäure und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 erwärmt man und erhält die nach Ablauf der Reaction hellgelb gewordene Lösung noch einige Zeit im Sieden. Die beim Erkalten krystallisirte Masse wird mit Wasser und Alkohol behandelt zur Entfernung der Nitrouracil-carbonsäure; der schwer lösliche Rückstand, aus obiger Verbindung bestehend, wird aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe wird bei höherer Temperatur durch Säuren zersetzt. Das *Ammonsalz* derselben,  $C_5HN_4O_5(NH_4) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , bildet gelbe Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt und verpufft beim Erhitzen. Das *Kaliumsalz*,  $C_5HN_4O_5K \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , in der Kälte dargestellt und vorsichtig aus Wasser krystallisirt, besteht aus rothen, prismatischen Nadeln, welche auch aus dem Ammonsalz durch Umsetzung mit Kalium-carbonat erhalten werden. — Ebenso kann das *Baryumsalz*,  $(C_5HN_4O_5)_2Ba \cdot 4H_2O$ , dargestellt werden, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Das Quecksilbersalz ist weiß amorph; das Kupfersalz dunkelgrün krystallinisch. — Mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure in der Kälte reducirt, geht die schwer lösliche Verbindung  $C_5H_2N_4O_5$ , durch Umwandlung der vorhandenen Nitrogruppe in eine *Amidoverbindung*,  $C_5H_4N_4O_5 \cdot H_2O$ , über; diese fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelben Nadelchen aus, welche bei  $120^\circ$

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 656.



das Krystallwasser verlieren. Sie giebt mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft die Murexidreaction.

Nach E. von Brücke<sup>1)</sup> läßt sich die *Guaninreaction*<sup>2)</sup> mit Salpetersäure in folgender Weise ausführen: Guanin wird mit Salpetersäure, der die Hälfte Wasser zuzusetzen ist, auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft; zu dem gelben Rückstande wird tropfenweise Kali zugesetzt, bis die entstehende gelbrothe Färbung nicht mehr intensiver wird. Eine kleine Menge der Lösung giebt, vorsichtig über freiem Feuer verdampft, eine rothe, dann purpurfarbene, schliesslich indigblaue Färbung. Dieselbe tritt gerade so auf mit *Xanthin*; in beiden Fällen ist sie nicht beständig, sondern verändert sich an der Luft, indem Wasseraufnahme und Rückbildung eines wasserhaltigen gelbrothen Körpers stattfindet. Der Farbenwechsel findet auch statt, wenn statt des Kali's Barytwasser angewandt wird, und es läßt sich dann die blaue Färbung unter Ausschluss von Feuchtigkeit conserviren, während es an feuchter Luft schliesslich einem Chamoisgelb Platz macht.

---

#### Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

F. Krafft<sup>3)</sup> veröffentlichte eine dritte Abhandlung über *höhere Normalparaffine*<sup>4)</sup>. Er bereitete fünf derselben, indem Er Natrium auf die, durch Einleiten von Jodwasserstoff in die entsprechenden normal-primären Alkohole dargestellten Alkyljodide mit halb so vielen Kohlenstoffatomen einwirken liess. — *Diheptyl* oder *Tetradecan*,  $C_{14}H_{30}$ <sup>5)</sup>, gewann Er derart aus Heptyljodid<sup>6)</sup>; *Diöctyl* oder *Hexadecan* (*Cetan*),  $C_{16}H_{34}$ <sup>5)</sup>, aus Octyljodid, woraus vor längerer Zeit schon Zincke<sup>7)</sup> diesen später von Eichler<sup>8)</sup>,

---

<sup>1)</sup> Monatsheft. Chem. 7, 617. — <sup>2)</sup> JB. f. 1857, 411. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2218. — <sup>4)</sup> Die erste und zweite Abhandlung s. JB. f. 1882, 43; in Ansehung der im JB. für 1888, 865 besprochenen Arbeit desselben Autors könnte die vorliegende Abhandlung füglich auch als vierte über synthetische Paraffine bezeichnet werden. (C. L.) — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 44; f. 1883, 866. — <sup>6)</sup> Vgl. auch Sorabji, JB. f. 1885, 663. — <sup>7)</sup> JB. f. 1869, 373. — <sup>8)</sup> JB. f. 1879, 495.



Lachowicz<sup>1)</sup> und kürzlich auch Sorabji<sup>2)</sup> beschriebenen Kohlenwasserstoff erhalten hatte. *Dinonyl* oder *Octadecan*,  $C_{18}H_{38}$ <sup>3)</sup>, stellte Er aus *Nonyljodid*,  $C_9H_{19}J$ , dieses aus *Nonylalkohol*,  $C_9H_{20}O$ , dar; die Synthese dieses letzteren geschah nach dem früher<sup>4)</sup> beschriebenen allgemeinen Verfahren durch Ueberführung der *Nonoxylsäure*<sup>5)</sup> in *Nonoxylaldehyd* und *Nonylacetat* und Verseifung dieses Esters. *Didecyl* oder *Eicosan*,  $C_{20}H_{42}$ <sup>6)</sup>, wurde mittelst *Decyljodid*,  $C_{10}H_{21}J$ , aus Decylalkohol<sup>4)</sup> gewonnen; es scheint mit dem von Lippmann und Hawliczek<sup>7)</sup> verarbeiteten Kohlenwasserstoff aus Braunkohlenparaffin identisch zu sein. Zur Synthese des *Dicetyls* oder *Dotriacontans*,  $C_{32}H_{66}$ , endlich diente, ebenso wie in den von Sorabji<sup>2)</sup> und Alechin<sup>8)</sup> mitgetheilten Arbeiten, das *Hexadecyljodid*<sup>9)</sup>. — Die von Krafft in dieser Abhandlung über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen gemachten Angaben sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermometer im Dampf) bei 15 mm Druck	Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°) eben geschmolzen	
<i>Kohlenwasserstoffe:</i>				
$C_{14}H_{30}$	5,4°	129,5°	0,7738	
$C_{16}H_{34}$	18,2°	157,5°	0,7754	
$C_{18}H_{38}$	28,0°	181,5°	0,7766	
$C_{20}H_{42}$	36,7°	205°	0,7776	
$C_{32}H_{66}$	70,0°	310°	0,7810	
<i>Jodide:</i>		bei 15 mm Druck	bei 0°	bei 16°
$C_8H_{17}J$	—	99°	1,355	1,337
$C_9H_{19}J$	(Oel)	117°	1,3052	1,2874
$C_{10}H_{21}J$	(in der Kälte kryst. Oel)	132°	1,2768	1,2599
$C_{16}H_{33}J$	23°	211°	—	—

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 523. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 662, wo irrthümlich Sorabji steht. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 44; f. 1883, 867; vgl. Sorabji, a. a. O. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 865. — <sup>5)</sup> JB. f. 1877, 955; f. 1878, 736; auch f. 1882, 760. Krafft schreibt *Nonylsäure*. — <sup>6)</sup> JB. f. 1882, 44. — <sup>7)</sup> Vgl. JB. f. 1879, 365. — <sup>8)</sup> Chemiker-Zeitung 9 (1885), 62. Die Versuche rührten von Lebedew her. — <sup>9)</sup> Wie V. Meyer in einer Anmerkung zu der Arbeit von E. A. v. Schweinitz über Octylbenzol (dieser JB.: Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe) mittheilt, hat auch Breithaupt das *Dicetyl* auf diesem Wege dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 71°, der Siedepunkt zwischen denjenigen des Schwefels (448°) und des Phosphorpentasulfids (518°).

	Schmelz- punkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermo- meter im Dampf)		Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°)		
		bei 15 mm	bei 760 mm	bei 0°	bei 10°	bei 20°
<i>Alkohole:</i>						
$C_9 H_{20} O$	— 5°	107,5°	213,5°	0,8415	0,8346	0,8279
$C_{10} H_{22} O$	—	—	231°	—	—	—

L. M. Norton und C. W. Andrews<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung hoher Temperatur auf einige *Paraffine*. Zwar sind die aus solchen durch Glühhitze gebildeten Producte bereits vielfach untersucht worden; allein es handelte sich bei den bezüglichlichen Arbeiten fast durchgängig um ein complicirtes Gemenge als Ausgangsmaterial: so bei denen von Thorpe und Young<sup>2)</sup>, Prunier<sup>3)</sup>, Wagner<sup>4)</sup>, Liebermann und Burg<sup>5)</sup>, Letny<sup>6)</sup>, Armstrong<sup>7)</sup> und Williams<sup>8)</sup>. Berthelot<sup>9)</sup> hingegen zog speciell das Methan, Aethan und Pentan in den Kreis Seiner umfassenden Untersuchungen. Die Autoren der vorliegenden Abhandlung experimentirten mit drei flüssigen, aus Gasolin sorgfältig isolirten Paraffinen: *Hexan*, vom Siedepunkt 68° und dem specifischen Gewicht 0,6745 (bei 18°, auf Wasser von 4° bezogen), *Isohexan* (Propylisopropyl), vom Siedepunkt 64°, und *Pentan* vom Siedepunkt 35 bis 37,5° und dem specifischen Gewicht 0,6323 (bei 17°, auf Wasser von derselben Temperatur<sup>10)</sup> bezogen). Die unter Mitwirkung von H. P. Talbot und H. W. Tyler ausgeführten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Dämpfe unter dem Drucke eines Kohlensäurestromes langsam durch ein erhitztes Glas- oder auch wohl Porcellanrohr strichen und die gebildeten Producte alsdann eine Kühlvorrichtung, ammoniakalisches Kupferchlorür und eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu passiren hatten. Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe wurde bei starker Rothglühhitze, die des Hexans in einem besonderen Versuche auch bei einer niedrigeren Temperatur,

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 1. — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 426. — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 347; f. 1879, 317. — <sup>4)</sup> JB. f. 1875, 1146. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, 1171; vgl. auch Salzmann und Wichelhaus, ebendaselbst. — <sup>6)</sup> Daselbst 1172. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 1816. — <sup>8)</sup> Daselbst 1817; auch 514. — <sup>9)</sup> JB. f. 1866, 518. — <sup>10)</sup> = 0,6316, bezogen auf Wasser von 4°. (C. L.)

gegen 700°, vorgenommen, nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Reaction bei etwa 600° beginne. Die Art und Menge der Producte erhellt aus der folgenden Zusammenstellung:

	<i>Normalhexan</i>		<i>Isohexan</i>	<i>Pentan</i>
	bei 700°:	bei heller Rothgluth:		
<i>Hexylen:</i>	sehr wenig	sehr wenig	sehr wenig	} Spuren?
<i>Amylen:</i>	sehr wenig	sehr wenig	Spuren	
<i>Butylen:</i>	wenig	nichts	mäßig viel	
<i>Propylen:</i>	viel	viel	viel	viel
<i>Aethylen:</i>	nichts	viel	viel	viel
<i>Butin:</i>	wenig	wenig	wenig	wenig
<i>Benzol:</i>	nichts	wenig	nichts	nichts
<i>Nicht absor-</i>				
<i>birbare Gase:</i>	mäßig viel	viel	viel	viel

Durch Kupferchlorür fällbare Kohlenwasserstoffe der *Acetylen-*reihe waren höchstens in Spuren, aus Hexan bei 700° gar nicht entstanden. Bei Rothgluth bildete sich aus letzterem eine geringe Menge bei 100 bis 160° siedender, höherer Grenzkohlenwasserstoffe. Ein Theil der Dämpfe entging stets der Zersetzung. Andererseits trat in der Glühhitze immer etwas Theerbildung, bei Isohexan und Pentan auch Abscheidung von Kohle ein. — Das einmal gefundene Benzol wurde durch Ueberführung in Anilin identificirt; die Nitrirung erfolgte schon bei 0°, wonach auf Grund der Beobachtungen von Wreden<sup>1)</sup> eine etwaige Bildung des Nitrobenzols aus Hexahydrobenzol ausgeschlossen erscheint. — Das von der Zersetzung des Normalhexans und Pentans herrührende *Butintetrabromid*,  $C_4H_6Br_4$ , bildete farblose, in Alkohol lösliche, sublimirbare Nadeln, welche je nach dem Reinheitszustande bei 112 bis 116° schmolzen; es ist wahrscheinlich identisch mit den von Caventou<sup>2)</sup>, Henninger<sup>3)</sup>, Prunier<sup>4)</sup>, Armstrong<sup>5)</sup> und Helbing<sup>6)</sup> beschriebenen Körpern. Ver-

<sup>1)</sup> Und Znatowicz, vgl. die im JB. f. 1877, 371 und 372 besprochene Arbeit. — <sup>2)</sup> JB. f. 1863, 505; f. 1873, 333. — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 334; vgl. ferner Ciamician und Magnaghi, diesen JB. S. 576. — <sup>4)</sup> JB. f. 1873, 333, 347. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 1817. — <sup>6)</sup> JB. f. 1874, 368. Hier ist allerdings der Schmelzpunkt 99° angegeben. Vgl. dagegen Roscoe, diesen JB. S. 578.

schieden davon erwies sich das *isomere Butintetrabromid* aus Isohexan, welches aus Alkohol in perlgänzenden Schuppen mit dem Schmelzpunkt  $107,5^{\circ}$  krystallisirte.

L. M. Norton und A. A. Noyes<sup>1)</sup> nahmen darauf die die Zersetzung des *Aethylens* unter der Einwirkung der Rothglühhitze betreffenden Versuche von Marchand<sup>2)</sup>, Magnus<sup>3)</sup> und Berthelot<sup>4)</sup> wieder auf, um zu constatiren, ob sich bei dieser Reaction das *Crotonylen*,  $C_4H_6$  — der in der soeben wiedergegebenen Abhandlung als Butin bezeichnete Kohlenwasserstoff — bilde. Die Versuchsanordnung war der dort beschriebenen ganz ähnlich. Das Aethylen wurde nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Bunte<sup>5)</sup> bereitet. Im Zersetzungsrohr schied sich zunächst Kohle ab. In der Kühlvorrichtung sammelten sich langsam geringe Mengen von *Benzol*, *Naphtalin* und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, darunter wahrscheinlich auch *Anthracen*, an. Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeigte nur schwache Spuren eines Niederschlages: ein Umstand, welcher nicht für die von Berthelot<sup>6)</sup> und Jacobsen<sup>7)</sup> vertretene Anschauung spricht, dass bei der trockenen Destillation die aromatischen Kohlenwasserstoffe primär gebildeten Acetylenen ihren Ursprung verdanken. Unter den Bromiden wurde neben demjenigen des Aethylens, sowie *Butylen*-, *Propylen*- und *Methylenbromid* — letzteres offenbar aus Methan entstanden — das *Crotonylentetrabromid*,  $C_4H_6Br_4$ , in der That gefunden. Dasselbe schmolz bei  $115,5^{\circ}$  und stimmte auch sonst ganz mit dem ersten der im vorigen Referate beschriebenen Bromderivate, sowie einem aus Leuchtgas gewonnenen Präparate überein. Seine Constitution ist  $CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$ , diejenige des zu Grunde liegenden Crotonylens oder *Divinyls*  $CH_2=CH-CH=CH_2$ <sup>8)</sup>. Die nicht absorbirbaren gasigen Zersetzungsproducte endlich be-

---

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 362. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 26 (1842), 478. — <sup>3)</sup> JB. f. 1853, 525. — <sup>4)</sup> JB. f. 1860, 426; f. 1866, 518; f. 1868, 332. Hierher gehörige, zum Theil sehr alte Versuche anderer Chemiker sind in der Abhandlung von Day (siehe folgende Seite) angeführt. — <sup>5)</sup> JB. f. 1873, 318. — <sup>6)</sup> JB. f. 1866, 517, 539. — <sup>7)</sup> JB. f. 1877, 369. — <sup>8)</sup> Das *Divinyl* steht, wie ersichtlich, zum *Aethylen* in derselben Beziehung wie das *Diphenyl* zum *Benzol*. (C. L.)

standen aus *Methan* und *Aethan*. Diese Resultate befinden sich mit den im Folgenden mitzutheilenden im Allgemeinen im Einklange.

D. T. Day<sup>1)</sup> nämlich suchte den Verlauf der Zersetzung des *Aethylens* durch Wärme bei der niedrigsten Temperatur, bei der sie überhaupt eintritt, festzustellen. Er erhitzte das Gas daher in einer beiderseits durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre. Bei 350° war der erste Beginn einer Umwandlung zu bemerken; dieselbe war begleitet von einer Contraction, welche nach 24 stündigem Erhitzen, nachdem sie etwa  $\frac{1}{20}$  des Volums erreicht hatte, nicht mehr zunahm. Das Gas besaß nunmehr einen unangenehm scharfen Geruch, wurde aber von rauchender Schwefelsäure noch ganz absorbiert; es hatte offenbar nur eine theilweise *Polymerisation* stattgefunden. Erhöhung der Temperatur auf 375° hatte eine geringe weitere Contraction zufolge, der chemische Process war aber nur in der eingeschlagenen Richtung etwas vorgeschritten. Bei 400° dagegen trat derselbe in ein anderes Stadium; das Volumen des Gases war nach mehrtägiger Erhitzung auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen zurückgegangen. Das Aethylen war vollständig zersetzt; an dessen Stelle waren nur noch die Polyméren, dann *Aethan* und *Methan* vorhanden, jedoch kein Wasserstoff. Gleichzeitig hatte sich ein wenig Oel abgeschieden, welches sich leicht mit Brom verband, Benzol aber nicht enthielt. Steigerung der Temperatur auf 450° bewirkte keine wesentliche Aenderung in den Zersetzungsproducten, nur zeigte sich das Rohr schon leicht geschwärzt. Die Zusammensetzung des bei den letzten beiden Versuchen resultirenden Gasgemenges war die folgende<sup>2)</sup>:

	bei 400°	bei 450°
Polymere Olefine . . . . .	24,88 Proc.	27,61 Proc.
Aethan . . . . .	39,55 „	63,95 „
Methan . . . . .	35,57 „	8,44 „

Die Resultate einer Arbeit von G. Gustavson<sup>3)</sup> über das Verhalten des *Aethylens* gegen Bromaluminium bei Gegenwart

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 153. — <sup>2)</sup> Aus den absolut gegebenen Zahlen des Originals umgerechnet. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 161.

von Bromwasserstoff, sowie damit zusammenhängende Reactionen, sind bereits früher<sup>1)</sup> mitgetheilt worden<sup>2)</sup>.

M. Scheschukow<sup>3)</sup> berichtete des Weiteren über die Einwirkung von *Isobutylene*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , auf rauchende Jodwasserstoffsäure<sup>4)</sup>. Bei 0° bildet sich so lange *tertiäres Butyljodid*, bis das specifische Gewicht der Säure auf 1,7 herabgegangen ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte der resultirenden Säure zunächst immer mehr ab, von circa 64° an aber wieder zu, um über 100° sich dem genannten Grenzwert zu nähern. Bei 52 bis 72° wird der Gleichgewichtszustand noch durch das Auftreten von *tertiärem Butylalkohol* complicirt. Der Kohlenwasserstoff war aus *Isobutyljodid*<sup>5)</sup> gewonnen. — Aus *Isobutylalkohol* bildet sich bei der Behandlung desselben nach der Methode von Puchot<sup>6)</sup> neben *Isobutylene* oder unsymmetrischem Dimethyläthylen auch *Pseudobutylene* oder symmetrisches Dimethyläthylen<sup>7)</sup>. Durch Jodwasserstoff erhält man aus dem Producte daher *tertiäres* und *secundäres Butyljodid*. Läßt man dieses Gemenge in siedendes Wasser tropfen, so wird jenes zersetzt und es entweicht reines *Isobutylene*, während das secundäre Jodid unangegriffen bleibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird das *tertiäre Jodid* durch Wasser allmählich vollkommen zersetzt, wenn dasselbe in genügender Menge vorhanden ist, um die Concentration der entstehenden Säure unter der dem specifischen Gewicht 1,7 entsprechenden zu halten; es giebt alsdann aber den correspondirenden *tertiären Alkohol*<sup>8)</sup>.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 515. Es sei an dieser Stelle nur die Bemerkung hinzugefügt, dass eine, wenn auch entfernte Analogie zwischen den Umwandlungen des Aethylens unter der Einwirkung einerseits des Bromaluminiums, andererseits der Wärme, wie diese in den beiden voranstehenden Abhandlungen erörtert wurde, erkennbar zu sein scheint. (C. L.) —

<sup>2)</sup> Vgl. übrigens die Ergebnisse einer Arbeit von Kerez, JB. f. 1885, 723.

— <sup>3)</sup> Ber. (Ausg.) 1886, 544; Bull. soc. chim. [2] 45, 181; 46, 823 (Corresp.).

— <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 523. — <sup>5)</sup> Nach dem Verfahren von Morkownikoff, JB. f. 1869, 364, und Butlerow, ebendasselbst, sowie JB. f. 1870, 488. —

<sup>6)</sup> JB. f. 1883, 514. — <sup>7)</sup> Ueber dieses Umlagerungsphänomen vgl. Nevole, JB. f. 1875, 275; Le Bel und Greene, JB. f. 1878, 373; f. 1879, 489; Konowaloff, JB. f. 1880, 609; ferner Eltekoff, daselbst, 476. — <sup>8)</sup> Vgl. die Arbeiten von Dobbin, JB. f. 1880, 476, u. Bauer, JB. f. 1883, 592.

Ueber J. Kondakow's <sup>1)</sup> Untersuchungen der aus *Trimethyläthylen*,  $C_5H_{10}$ , durch Einwirkung von Chlor erhaltenen Producte ist auch an anderer Stelle <sup>2)</sup> berichtet worden.

Derselbe <sup>3)</sup> studirte auch das Verhalten des *Isopropylacetylen*s,  $C_5H_8$ , gegen trockenes Chlor bei  $-20^\circ$ . Es bildete sich hauptsächlich ein *Additionsproduct*,  $C_5H_{10}Cl_2$  (wohl richtiger  $C_5H_8Cl_2$ ?); Substitutionsderivate entstanden nur in sehr geringer Menge.

G. Ciamician und P. Magnaghi <sup>4)</sup> constatirten, daß Ihr *Pyrrolylen*,  $C_4H_6$  <sup>5)</sup>, aus Pyrrolidin mit Henninger's <sup>6)</sup> *Butin* <sup>7)</sup> aus Erythrit in der That, wie Sie dies bereits vermuthet hatten, identisch sei. Behufs Darstellung des Butins unterwarfen Sie je 20 g Erythrit und 80 g Ameisensäure vom specifischen Gewicht 1,22 einer langsamen Destillation; indessen condensirte sich trotz angewandter Kältemischung nur so wenig des leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs, daß derselbe nicht als solcher, sondern nur in Gestalt seiner Bromderivate untersucht werden konnte. Es wurden deren zwei erhalten: das eine, in Petroläther schwer lösliche Nadeln bildend, erwies sich als mit dem früher erhaltenen *Pyrrolylentetrabromid*,  $C_4H_6Br_4$ , identisch; es schmolz, wie, nach nochmaliger Umkrystallisirung, auch dieses, bei  $118$  bis  $119^\circ$ ; das andere, in Petroläther leicht löslich, wurde zunächst als Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Druck von 12 cm zwischen  $190$  und  $195^\circ$  überdestillirte; durch Abkühlung konnte es aber vollständig zum Erstarren gebracht werden und krystallisirte dann aus dem genannten Lösungsmittel in campherartig riechenden Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt  $39$  bis  $40^\circ$ . Den analytischen Daten nach ist es ein *zweites Tetrabromid*,  $C_4H_6Br_4$ . Hiermit identisch zeigte sich das früher als Flüssigkeit beschriebene Derivat des Pyrrolylens; dasselbe war beim Aufbewahren ebenfalls allmählich fest geworden und dann aus Petrol-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 667. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.) —

<sup>3)</sup> Ebendasselbst. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 569; Gazz. chim. ital. 16, 212. —

<sup>5)</sup> JB. f. 1885, 800. — <sup>6)</sup> JB. f. 1873, 334; f. 1884, 937. — <sup>7)</sup> Vgl. die von Norton zusammen mit Andrews und mit Noyes publicirten Arbeiten, dieser JB. S. 572 und 573.



äther umkrystallisirt. Nach den Messungen von G. La Valle besaßen die flächenreichen Krystalle beiderlei Herkunft völlig übereinstimmende Formen des triklinen Systems, mit dem Axenverhältniß 0,97757:1:1,68200. Ob die beiden bei 119 bis 120° und bei 39 bis 40° schmelzenden Bromide nun thatsächlich einen alsdann sehr bemerkenswerthen Isomeriefall repräsentiren, oder ob vielleicht Polymerie vorliegt, liefs sich, da Dampfdichtebestimmungen nicht ausführbar waren, noch nicht entscheiden<sup>1)</sup>; Ciamician und Magnaghi wollen sogar die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß der einen oder der anderen Verbindung etwa die Formel  $C_4H_4Br_4$  zukomme. — Es wurde noch der Versuch angestellt, aus den Bromiden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120°, der Gleichung  $C_4H_6Br_4 + NH_3 = C_4H_5N + 4HBr$  gemäß, *Pyrrol* zu gewinnen; die Entstehung desselben konnte indessen nicht mit positiver Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Anschluß an diese Arbeit prüfte G. Magnanini<sup>2)</sup>, ob auch das *Piperylen*,  $C_5H_8$ <sup>3)</sup>, nach Ladenburg<sup>4)</sup>  $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ , fähig sei, neben dem von Hofmann isolirten *Tetrabromide*<sup>3)</sup> vom Schmelzpunkte 114,5° ein damit isomeres Bromadditionsproduct zu liefern. In der That konnte Er durch Anziehen der halbfesten Reaktionsmasse mit Petroläther — welcher die Hauptmenge des erwähnten Bromids ungelöst zurückliefs — und darauf folgende Fractionirung unter vermindertem Druck ein solches, wenn auch vielleicht nicht völlig rein, gewinnen. Das *zweite Piperylentetrabromid*,  $C_5H_8Br_4$ , stellte ein farbloses, in Schnee und Kochsalz nicht erstarrendes Liquidum vor, welches bei 4 mm Druck zwischen 115 und 118° überdestillirte. — Um zu sehen, ob es sich hier um eigentliche Isomerie oder um Polymerie handle, suchte Magnanini das Molekulargewicht des festen Bromids, da die Bestimmung der Dampfdichte sich unthunlich erwies, auf Grund der neuerdings durch Paternò

---

<sup>1)</sup> Vgl. auch die beiden folgenden Artikel. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 390. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 925. Hofmann beobachtete schon die Entstehung flüssiger Bromverbindungen. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1332.

und Nasini<sup>1)</sup> im Wesentlichen bestätigten Beobachtungen von Raoult<sup>2)</sup> aus der Gefrierpunktserniedrigung der Benzol-Lösung festzustellen. Aus den erhaltenen Daten<sup>3)</sup> würde sich die einfache Molekularformel ergeben.

Wie bereits mitgetheilt<sup>4)</sup>, erhielt A. Sabanejew<sup>5)</sup> in analoger Weise auch aus dem *Diallyl*,  $C_6H_{10}$ , in welchem Er deshalb die Gegenwart des gleich zusammengesetzten *Dipropenyls* annimmt, zwei isomere *Tetrabromide*.

H. E. Roscoe's<sup>6)</sup> Notiz über den durch freiwillige Polymerisation entstandenen *Kohlenwasserstoff*  $C_{10}H_{12}$ <sup>7)</sup> ist bereits besprochen worden<sup>8)</sup>. — Hinzugefügt sei nur, daß der Schmelzpunkt des aus dem leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffgemisch isolirten, in diesem Bericht schon mehrfach<sup>9)</sup> erwähnten *Butintetrabromids* von Roscoe zu  $116^\circ$  angegeben wurde.

### Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Hand<sup>10)</sup> constatirte in einem Beitrage zur „*Metamerienfrage*“ beim *Benzol*, daß das *m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin*,  $C_6H_2(CH_3[1], NO_2[3], NH_2[4], Br[5])$ , welches durch Bromiren des von Beilstein und Kuhlberg<sup>11)</sup> entdeckten *m-Nitro-p-toluidins* erhalten wird, identisch ist mit dem *m-Mononitro-m-brom-p-toluidin* vom Schmelzpunkt  $64,5^\circ$ , welches Wroblewsky<sup>12)</sup> durch Nitriren

<sup>1)</sup> Vgl. diesen JB.: Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen; S. 56 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 71, 102; f. 1884, 121, 122. — <sup>3)</sup> Concentration: 1,316; Erniedrigung:  $0,17^\circ$ ; Erniedrigungs-Coefficient: 0,1292 — im Original steht durch ein Versehen 1,2918; molekulare Erniedrigung:  $50,12$  — genauere Atomgewichte zu Grunde gelegt: 49,98. (C. L.) — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 668. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 182 (Corresp.). — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 232, 348. — <sup>7)</sup> In Consequenz der von Hofmann (JB. f. 1865, 413) vorgeschlagenen Nomenclatur wäre dieser Kohlenwasserstoff als „*Dekyn*“ zu bezeichnen. (C. L.) — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 663. — <sup>9)</sup> S. 572, 573, 576. — <sup>10)</sup> Ann. Chem. 234, 153. (Theil III einer Abhandlung über verschiedene Benzolderivate). — <sup>11)</sup> JB. f. 1869, 402. — <sup>12)</sup> JB. f. 1875, 295, 376, 675, 680; f. 1878, 382.

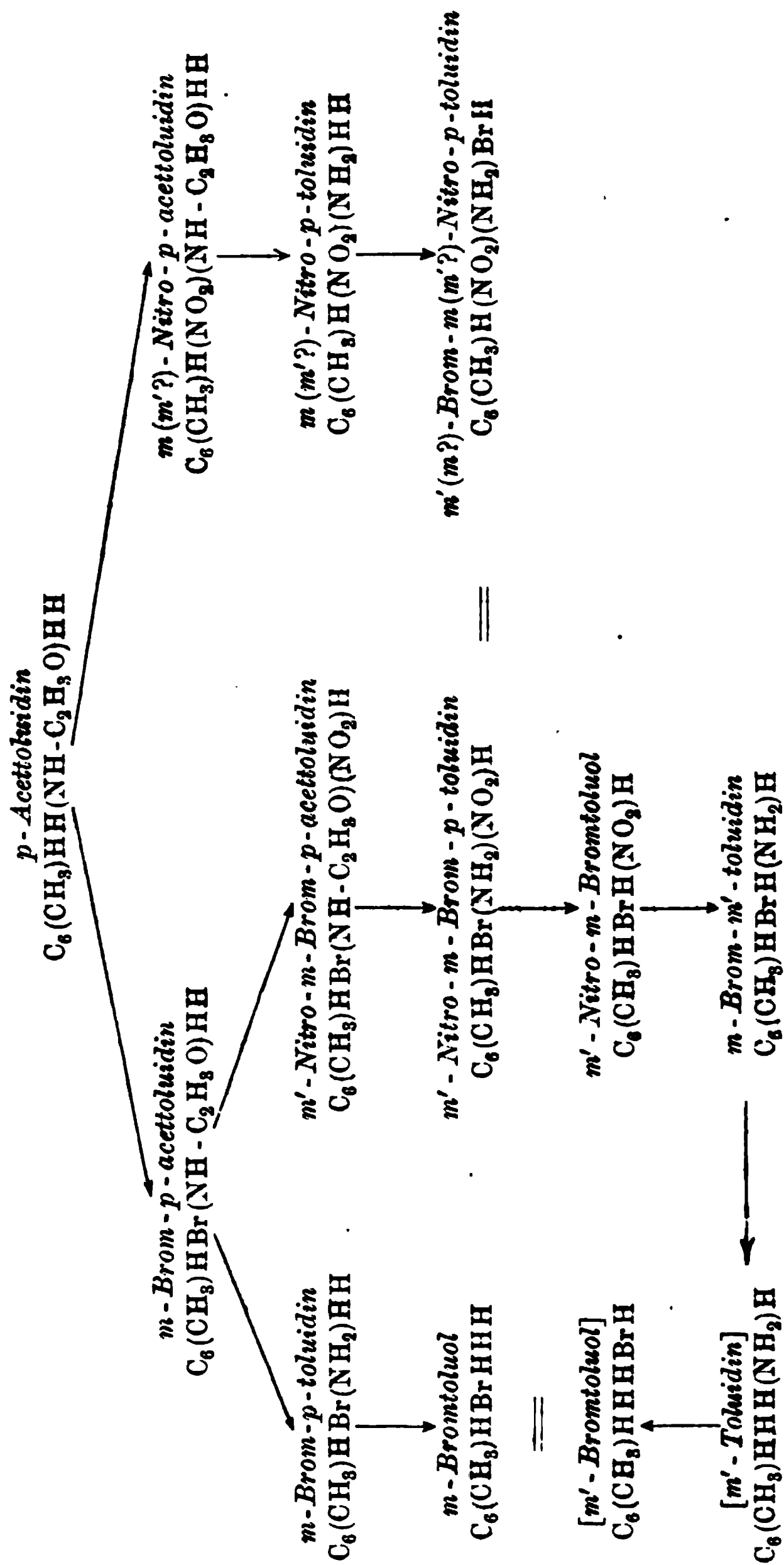
Seines *m*-Brom-*p*-acettoluidins <sup>1)</sup> und nacherige Entacetylierung dargestellt hatte <sup>2)</sup>. Angenommen nun, das Brom und das Nitryl hätten, als erste Substituenten eintretend, das nämliche Wasserstoffatom verdrängt, so würde die nachgewiesene Identität ein neuer Beweis dafür sein, daß im Benzol zwei Wasserstoffatome zu zwei anderen durchaus symmetrisch liegen. Da indessen die Prämisse nicht sicher ist, so ist es der Schluss auch nicht <sup>3)</sup>. — Ein strengerer Beweis wird erbracht durch die Versuchsreihe von Wroblewsky <sup>4)</sup>, welche bekanntlich gleichfalls das *m*-Brom-*p*-acettoluidin zum Ausgangspunkt hatte. Behufs Nachprüfung derselben dehnte daher Hand Seine Experimente in den von jenem Forscher vorgezeichneten Richtungen weiter aus, indem Er die eben genannte Verbindung einerseits in *m*-Monobromtoluol, andererseits durch das *m*-Nitro-*m*-brom-*p*-toluidin hindurch in *m*-Brom-*m*-toluidin überführte. Er fand soweit des Genannten Angaben durchweg bestätigt. Bis zur Erreichung des *m*-Bromtoluols auf dem zweiten Wege wurden die Versuche nicht verfolgt. Gleichwohl sei diese Lücke in der folgenden genetischen Uebersicht durch Hinzufügung der beiden durch Einklammerung gekennzeichneten Glieder ausgefüllt. Die beiden Meta-Stellungen sind in derselben durch *m* und *m'* unterschieden <sup>5)</sup>.

(Siehe Tafel auf folgender Seite.)

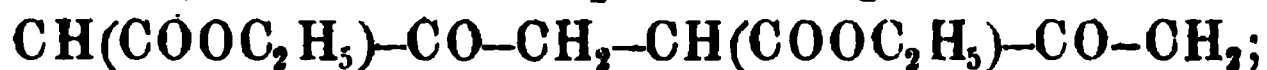
A. Ladenburg <sup>6)</sup> glaubte, ein neues Argument zu Gunsten Seiner *Prismenformel* <sup>7)</sup> gegenüber der Sechseckformel des Benzols aufgefunden zu haben. Die zuletzt durch Baeyer <sup>8)</sup> experimentell beleuchteten Beziehungen des sogenannten *Succinylobernsteinsäureesters* zum *Dioxyterephthalsäureester* nämlich lassen sich Seiner — inzwischen übrigens nicht mehr voll aufrecht erhaltenen — Ansicht nach ungezwungener erklären, wenn man die erstere, als wenn man die letztere zu Grunde legt.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 684; f. 1873, 355. — <sup>2)</sup> Diese Identität ist übrigens schon durch Nevile und Winther, JB. f. 1880, 485, dargethan. (C. L.) — <sup>3)</sup> Die Argumentation im Original ist nicht logisch. — <sup>4)</sup> Siehe oben (vorige Seite). — <sup>5)</sup> Vgl. dazu übrigens die Bemerkung von Laubenheimer im JB. f. 1875, 302. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 971. — <sup>7)</sup> Vgl. JB. f. 1869, 336; f. 1876, 365. — <sup>8)</sup> Dieser JB.: Säuren.



A. Baeyer<sup>1)</sup> aber zeigte in einer eingehenden Abhandlung über die *Constitution des Benzols*, daß die von Ladenburg berührten Verhältnisse gerade umgekehrt die *Prismenformel* unhaltbar erscheinen lassen. Aus den von Herrmann<sup>2)</sup>, Conrad und Guthzeit<sup>3)</sup>, Geuther<sup>4)</sup>, Wedel<sup>5)</sup> und Duisberg<sup>6)</sup>, sowie von Ebert<sup>7)</sup> und von Baeyer<sup>8)</sup> selbst angestellten Untersuchungen über den *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* ergibt sich zunächst, daß dieser Körper die folgende Structur besitzt:



bei dessen Bildung aus dem p-Dioxyterephthalsäureester<sup>8)</sup> geht also substituirtes Benzol über in substituirtes *Hexamethylen*<sup>9)</sup>,  $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$ . Da nun im Dioxyterephthalsäure-

ester die beiden Carboxäthyle ebenso wie die beiden Hydroxyle in Parastellung zu einander befindlich, im Succinylobernsteinsäureester die Carboxäthyle an das erste und vierte, die Keton-Sauerstoffatome an das zweite und fünfte Kohlenstoffatom gebunden sind, so folgt weiter, daß die drei Parastellungen im Benzol den Stellungen 1:4, 2:5 und 3:6 im Hexamethylen entsprechen. Ganz analog definirte Baeyer die Natur der Metastellung im Benzol, indem Er von der von Ihm entdeckten *secundären Bindungsform des Phloroglucins*<sup>10)</sup> ausging, welcher der Entstehung aus Malonsäureester nach die Structur  $\text{CO--CH}_2\text{--CO--CH}_2\text{--CO--CH}_2$  zukommt. Da in dieser die drei

Sauerstoffatome am ersten, dritten und fünften Kohlenstoffatom, in der *tertiären Bindungsform* die drei Hydroxyle in Metastellung zu einander sich befinden, so folgt, daß die Metastellungen im Benzol den Stellungen 1:3:5 und 2:4:6 im Hexamethylen entsprechen. Aus diesen beiden Schlüssen er-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1797. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 893. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1059. — <sup>4)</sup> Daselbst 1065. — <sup>5)</sup> Daselbst 1060. — <sup>6)</sup> JB. f. 1882, 843; f. 1883, 1112. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1437. — <sup>8)</sup> Dieser JB.: Säuren. — <sup>9)</sup> Es handelt sich hierbei theilweise, bei dem sogleich zu erörternden Uebergang der tertiären in die secundäre Form des Phloroglucins ausschliesslich um eine *intramolekulare Reduction*. — <sup>10)</sup> JB. f. 1885, 1346; dieser JB.: Phenole.

giebt sich der dritte von selbst: daß die Orthostellungen im Benzol den Stellungen 1:2 etc. im Hexamethylen correspondiren. Legt man nun die Prismenformel für das Benzol zu Grunde, so kann dieses nur dadurch in den Hexamethylenring übergehen, daß eine Parabindung und zwei Metabindungen gesprengt werden; alsdann bleiben aber zwei Parabindungen und vier Metabindungen ungelöst, die dadurch verketteten Atome im Hexamethylenring also benachbart. Die Prismenformel genügt demnach nicht den obigen Feststellungen, sie ist folglich unzulässig<sup>1)</sup>. — Es bleibt somit nur noch zwischen den *Sechseckformeln* zu entscheiden. Hierbei würde es sich, wenn von der Annahme freier, ungebundener Valenzen<sup>2)</sup> vorläufig abgesehen wird, darum handeln, die Lage der beim Uebergang des Benzolrings in den Hexamethylenring zu sprengenden Bindungen, mit anderen Worten, die Stellung, welche je zwei addirte Atome oder Gruppen zu einander einnehmen, zu ermitteln<sup>3)</sup>. Nach der ursprünglichen Formel von Kekulé müßten alle drei Paare an benachbarte, nach der von Claus<sup>4)</sup> an gegenüberliegende, nach derjenigen von Dewar<sup>5)</sup> und Städeler<sup>6)</sup> zwei davon an benachbarte, das dritte an gegenüberliegende Kohlenstoffatome treten. Von diesen Ueberlegungen ausgehend, untersuchte Baeyer die Additionsproducte der drei *Phthalsäuren*; die durch Behandeln der letzteren mit Natriumamalgam bei Siede-

---

<sup>1)</sup> Ladenburg machte neuerdings den allerdings sehr richtigen Einwand gegen die Argumentation von Baeyer, daß bei derselben die doch erst zu beweisende Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde gelegt sei; indessen wird, wie aus obiger Darstellung hervorgeht, dasselbe Resultat auch ohne Anwendung derselben erreicht. Uebrigens hat schon W. Roser, JB. f. 1882, 407, aus dem Umstande, daß nach der Prismenformel im Benzol selbst die in Orthostellung befindlichen Atome nicht benachbart sind, einen gewichtigen Beweis gegen dieselbe abgeleitet. — <sup>2)</sup> Diese Annahme, welche beiläufig mit der des dreierwerthigen Kohlenstoffs fast gleichbedeutend sein würde, ist von L. Meyer und W. Roser in Betracht gezogen; vgl. JB. f. 1882, 427. — <sup>3)</sup> Diesen Gesichtspunkt haben schon Rilliet und Ador, JB. f. 1875, 297, im Auge gehabt. — <sup>4)</sup> Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, Freiburg 1867, S. 207; vgl. JB. f. 1875, 365; f. 1882, 407. — <sup>5)</sup> Edinburgh R. Soc. Proc. 24 (1867), 82. — <sup>6)</sup> JB. f. 1868, 491; f. 1869, 387; vgl. auch Wichelhaus, daselbst 386.

temperatur entstehenden Di- und Tetrahydroderivate sind durch die Leichtigkeit, mit welcher sie, den ungesättigten Säuren der Fettreihe gleich, weiter Brom addiren, ausgezeichnet. Aus der *Tetrahydroterephthalsäure*,  $C_8H_{10}O_4$ , wurde auf diese Weise ein Dibromid,  $C_8H_{10}Br_2O_4$ , *Dibromhexahydroterephthalsäure* oder *Dibromhexamethylendicarbonsäure*, erhalten, hierin alsdann das Brom-Atompaar mittelst feuchten Silberoxyds durch ein Hydroxylpaar ersetzt und die so entstandene *Dihydroxyhexamethylendicarbonsäure*,  $C_8H_{10}(OH)_2O_4$ , wieder mit Brom behandelt: es resultirte *Tetrabrombrenzcatechin*,  $C_6(OH)_2Br_4$ <sup>1)</sup>. Da in diesem die Hydroxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, so waren dies auch die mit deren Eintritt eliminirten Bromatome, womit bewiesen ist, daß wenigstens eine der sprengbaren Bindungen im Benzol der Orthostellung entspricht, oder, was dasselbe sagt, daß wenigstens eine sogenannte doppelte Bindung in demselben vorhanden ist<sup>2)</sup>. Damit wäre dann auch die Formel von Claus<sup>3)</sup> auszuschließen. Bis zu diesem Punkte ist in der vorliegenden Abhandlung die Aufgabe der Constitutionsbestimmung gelöst. — Es erübrigt noch, auf das von Baeyer mit Unterstützung von Homolka beschaffte thatsächliche Material etwas näher einzugehen. Die bei der Reduction der Terephthalsäure, im Widerspruch mit einer Angabe von Mohs<sup>4)</sup> erhaltene *Tetrahydroterephthalsäure*,  $C_8H_{10}O_4$ , ist in 120 Thln. kochenden Wassers löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab; über 300° erhitzt, schmilzt und sublimirt sie; durch alkalische Chamäleonlösung wird sie schon in der Kälte zu Oxalsäure oxydirt. Ihr *Silbersalz* ist ein weißer, amorpher Niederschlag; ihr *Dimethyläther*,  $C_{10}H_{14}O_4$ , krystallisirt in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 39°, die Lösungen desselben fluoresciren blau. Durch Jodwasserstoff wird die Säure bei 240° zu *Hexahydroterephthalsäure*,  $C_8H_{12}O_4$ , weiter reducirt, welche in kleinen, schwer

---

<sup>1)</sup> Hlasiwetz, JB. f. 1867, 449; Stenhouse, JB. f. 1874, 468; f. 1875, 577. — <sup>2)</sup> Zu demselben Schlusse führte auch eine die *Hydrophthalsäure* betreffende Beobachtung von Menschutkin, JB. f. 1881, 656. — <sup>3)</sup> Dieselbe wird in modificirter Gestalt von Thomsen vertheidigt; siehe das folgende Referat. — <sup>4)</sup> JB. f. 1867, 477.



löslichen, bei etwa  $295^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt und von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen wird. Der *Dimethyläther* dieser Säure schmilzt erst bei  $58^{\circ}$  und zeigt in Lösung keine Fluorescenz. Die *Dibromhexahydroterephthalsäure*,  $C_8H_{10}Br_2O_4 \cdot H_2O$ , durch Behandeln der tetrahydrierten Säure mit einer ätherischen Bromlösung dargestellt, krystallisirt in würfelförmigen Körnern, welche sich beim Erwärmen zersetzen. Der analog gewonnene *Dimethyläther* derselben,  $C_{10}H_{14}Br_2O_4$ , bildet bei  $73^{\circ}$  schmelzende Prismen. Beim Kochen mit Natronlauge geht die gebromte Säure in *Dihydroterephthalsäure*,  $C_8H_8O_4$ , über, eine der Terephtalsäure ähnlich aussehende Verbindung, deren *Dimethyläther* nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die aus der Dibromhexahydroterephthalsäure durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd zweifelsohne entstehende *Di-hydroxyhexamethylendicarbonsäure* konnte nur als Syrup gewonnen werden. Das daraus erhaltene *Tetrabrombrenzcatechin* gab mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; anderweitige, genauere Charakterisirung dieses Körpers wurde nicht gegeben. — Die *Tetrahydroisophtalsäure*,  $C_8H_{10}O_4$ , krystallisirte aus der wässerigen Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt  $199^{\circ}$ ; ihr *Silbersalz* wurde als amorpher Niederschlag, ihr *Dimethyläther* als Oel erhalten. Das Dibromid der Säure, die *Dibromhexahydroisophtalsäure*, ist noch nicht genauer untersucht. — Die *Phtalsäure* wird im Gegensatz zu ihren Isomeren selbst bei mehrtägigem Kochen mit Natriumamalgam nur bis zu der schon von Graebe und Born<sup>1)</sup> untersuchten *Dihydrophtalsäure*,  $C_8H_8O_4$ , reducirt. (Tetrahydrophtalsäure hat Baeyer<sup>2)</sup> vor längerer Zeit schon aus Hexahydropyromellithsäure erhalten.) Durch Einwirkung von Bromdampf auf die dihydrierte Säure bildete sich *Dibromtetrahydrophtalsäure*,  $C_8H_8Br_2O_4$ , ein zu Rhomboëdern erstarrender Syrup. Die Stellung der Bromatome in derselben bleibt noch zu bestimmen.

J. Thomsen<sup>3)</sup> hob die Wahrscheinlichkeit einer *octaëdrischen*, beziehungsweise *sphärischen Constitution des Benzols* hervor. Er ging dabei einerseits von den Resultaten Seiner thermochemischen

<sup>1)</sup> JB. f. 1866, 411; vgl. auch Menschutkin, a. a. O. (siehe vorige Seite). — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 634. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2944.

Bestimmungen<sup>1)</sup> aus, wonach im Benzolkern neun einfache Bindungen vorhanden wären<sup>2)</sup>, andererseits von der Annahme, daß die Kohlenstoffatome nach den drei Dimensionen des Raumes gleichmäÙig vertheilt seien<sup>3)</sup>. Letzterer Bedingung würde auch durch die sogenannte Prismenformel nicht genügend entsprochen; es sei vielmehr die Voraussetzung gerechtfertigt, daß die Lage der Kohlenstoffatome zu einander durch die Ecken eines regulären Octaëders bestimmt werde<sup>4)</sup>; die Bindungen würden alsdann in den durch die drei Axen sowie sechs der Kanten gegebenen Richtungen wirken. Indem Thomsen nun weiter die Hypothese aufstellt, daß beim Uebergang des Benzols in *Hexamethylen* drei der „peripherischen“ Bindungen gelöst, die „axiären“ Bindungen dagegen und mit diesen auch die Octaëderform erhalten werden<sup>5)</sup>, bringt Er Seine Theorie in Uebereinstimmung mit den von Baeyer<sup>6)</sup> betonten, thatsächlichen Verhältnissen. Die eingeführte Hülfshypothese schließt gleichzeitig von den beiden sonst möglichen octaëdrischen Bindungsmodalitäten die eine aus, nämlich diejenige, welche durch Torsion des Prismas entstanden gedacht werden kann<sup>7)</sup>; denn aus dieser ist dann das Hexamethylen nicht abzuleiten. Es bleibt nur diejenige Bindungsform, welche, auf die Ebene projicirt, eine mit dem Diagonalsechseck von Claus<sup>8)</sup> ganz identische Formel ergiebt<sup>9)</sup>. Das *Naphtalin* entsteht, indem gewissermaßen zwei Benzol-Octaëder

1) JB. f. 1880, 124, 129, 434; f. 1882, 407. — 2) Vgl. auch R. Schiff, JB. f. 1883, 68. Aus dem Refraktionsvermögen ist dagegen bekanntlich zuerst von Brühl, JB. f. 1879, 155, das Vorhandensein von drei doppelten Bindungen gefolgert worden; vgl. die Controverse zwischen Diesem und Thomsen in diesem JB.: Allgemeine und physikalische Chemie, S. 299. —

3) Die Annahme einer ringförmigen Lagerung in der Ebene dürfte indessen ebenso viel für sich haben. (C. L.) — 4) Auf die Möglichkeit einer derartigen Constitution hat schon 1872 L. Meyer hingewiesen; vgl. Dessen „Moderne Theorien“, 2. Aufl., S. 182. — 5) Diese Hypothese setzt demnach ebenso wie

die sogleich nochmals zu erwähnende von Claus *geometrische Isomerie* an die Stelle von *Bindungs-Isomerie*. — 6) Vgl. das vorstehende Referat. — 7) Es ist dies die Pyramidenform von R. Meyer, JB. f. 1882, 407, 427. — 8) Vgl. das vorstehende Referat. — 9) Das Octaëder von Thomsen stimmt mit dem räumlichen Schema von Körner, JB. f. 1875, 365, nahe überein; absolut, wenigstens äußerlich, mit einer 1884 von Laubenheimer gegebenen Darstellung; vgl. Dessen „Grundzüge der organischen Chemie“, S. 414.

in einer Bindungskante mit einander verschmelzen und gleichzeitig die betreffende Bindung gelöst wird.

W. Markownikoff<sup>1)</sup> gab über die, von Ihm mit einigen Seiner Schüler in Bezug auf die *aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls* erlangten Untersuchungsergebnisse<sup>2)</sup> eine wesentlich recapitulirende Zusammenstellung, zu welcher Er durch eine Publication von Engler<sup>3)</sup> veranlaßt wurde. Dem bereits Mitgetheilten ist daraus das Folgende hinzuzufügen: Unter den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-8}$  wurde auch eine geringe Menge *Mesitylen*, identificirt in Form von *Trinitromesitylen*<sup>4)</sup>, nachgewiesen. Von den Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$  wurde die *Durolsulfosäure*<sup>5)</sup> näher beschrieben. Das *Natriumsalz* derselben war der Formel  $2C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$ , das *Baryumsalz*, bei 150° getrocknet, der Formel  $2(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot H_2O$  entsprechend zusammengesetzt. Das *Durolsulfchlorid* bildete bei 97 bis 99° schmelzende Nadeln. Die vom *Isodurol* abgeleitete *Sulfosäure* gab gleichfalls ein *Natriumsalz*  $2C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$ , was mit der Angabe von Bielefeldt<sup>6)</sup> übereinstimmen würde. Eine dritte *Sulfosäure* ist vielleicht auf *Diäthylbenzol*<sup>7)</sup> zurückzuführen. Ueber die Natur zweier weiterer *Sulfosäuren*, deren *Natriumsalze* merkwürdigerweise auch die Zusammensetzung  $2C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$  zeigten, und welche flüssige *Chloride*, sowie bei 178° und bei 164 bis 167° schmelzende *Amide* bildeten, wurde keine Vermuthung ausgesprochen<sup>8)</sup>. Das *Diäthyltoluol* wurde mittelst seines *Tribromderivates*<sup>9)</sup> diagnosticirt. — Den in der Fraction von 240 bis 250° enthaltenen *Kohlenwasserstoffen* der Reihen  $C_nH_{2n-8}$ ,  $C_nH_{2n-10}$  und  $C_nH_{2n-12}$  kommen die Formeln

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 89. — <sup>2)</sup> Markownikoff und Ogloblin, JB. f. 1883, 1757; Doroschenko, JB. f. 1885, 674. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 680 f. — <sup>4)</sup> Fittig, JB. f. 1866, 608; Friedländer, JB. f. 1879, 396; Engler, JB. f. 1885, 680. — <sup>5)</sup> Vgl. Jacobsen und Schnapauff, JB. f. 1885, 687. — <sup>6)</sup> JB. f. 1879, 373; vgl. Jacobsen, JB. f. 1882, 414. — <sup>7)</sup> Fittig und König, JB. f. 1867, 610; Aschenbrandt, JB. f. 1852, 418. — <sup>8)</sup> Nach Kelbe und Pathe (dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe) liegt der Schmelzpunkt des *v-Tetramethylsulfamids* bei 177°; nach Jacobsen (vgl. diesen Bericht weiter unten) der Seines *Prehnitolsulfamids* allerdings bei 187°. — <sup>9)</sup> Jacobsen, JB. f. 1874, 401.

$C_{11}H_{14}$ ,  $C_{11}H_{12}$ ,  $C_{12}H_{14}$  und  $C_{13}H_{14}$  zu. Der erste davon, mit dem Siedepunkt von circa  $240^{\circ}$ , lieferte ein *Sulfonat*,  $C_{11}H_{13}SO_3Na$  (bei  $150^{\circ}$  getrocknet); der zweite, bei etwa 250 bis  $255^{\circ}$  siedend, ein öliges *Monobromderivat*,  $C_{11}H_{11}Br$ . Der dritte Kohlenwasserstoff wurde in Gestalt der *Sulfonate*,  $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 \cdot 3H_2O$  und  $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba \cdot 6H_2O$ , analysirt; der letztgenannte endlich in der der *Sulfonate*,  $C_{13}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$  und  $(C_{13}H_{13}SO_3)_2Ba$ ; dieser ist vielleicht ein *Propyl-* resp. *Isopropylnaphtalin*<sup>1)</sup>. Die Quantität der durch rauchende Schwefelsäure aufgenommenen aromatischen Kohlenwasserstoffe darf auf noch nicht 10 Proc. des Erdöls veranschlagt werden. In der über  $300^{\circ}$  siedenden Hauptmasse desselben scheinen außer *Naphtenen*,  $C_nH_{2n}$ <sup>2)</sup> auch noch die Reihen  $C_nH_{2n-2}$  und  $C_nH_{2n-4}$  vertreten zu sein.

P. Milkowsky<sup>3)</sup> isolirte das *Heptanaphten*,  $C_7H_{14}$ , aus *kaukasischem Erdöl*. Dieser Kohlenwasserstoff<sup>4)</sup> siedete bei 100 bis  $101^{\circ}$ .

W. Kelbe<sup>5)</sup> empfahl, bei der Abspaltung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* aus ihren *Sulfosäuren* nach dem Verfahren von Armstrong<sup>6)</sup> und K. E. Schulze<sup>7)</sup> den Wasserdampf von vornherein in überhitztem Zustande anzuwenden und zu dem Behufe ein auf Hellrothgluth gebrachtes Kupferrohr passieren zu lassen. Freie Sulfosäuren werden unter diesen Umständen schon ohne Zusatz von Schwefelsäure zerlegt; Salze würden deshalb nur mit so viel der letzteren versetzt werden müssen, als zur Bindung der betreffenden Basis nöthig ist. Es ist aber zweckmäßiger, einen Ueberschuß von Schwefelsäure zu nehmen, so daß das je nach Bedürfnis auf 180 bis  $220^{\circ}$  zu erhitzende Gemenge bei dieser Temperatur flüssig genug wird, um dem Dampfe ein ungehindertes Durchstreichen zu ermöglichen. Die Schwefelsäure

---

<sup>1)</sup> Vgl. Roux, JB. f. 1884, 559. — <sup>2)</sup> Neueren Untersuchungen zufolge sind die *Naphtene* mit den hexahydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen identisch. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 182 (Corresp.) — <sup>4)</sup> Nach dem zum vorigen Referat Bemerkten dürfte derselbe das *Hexahydrotoluol* von Wreden, JB. f. 1877, 371, sein. (C. L.) — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 92. — <sup>6)</sup> und Miller, JB. f. 1883, 544; f. 1884, 1314. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 687; vgl. auch JB. f. 1884, 924; f. 1885, 1186.

wird passend mit einem drittel Volum Wasser verdünnt. — Es wurde noch die auffallende Beobachtung gemacht, daß das auf solche Weise gewonnene *o*-*Monobromtoluol* beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure vom specifischen Gewicht 1,265 und 3 Volumina Wasser), wodurch der auf gewöhnliche Art dargestellte, gebromte Kohlenwasserstoff leicht in Brombenzoesäure übergeführt wird, nicht oxydirt wurde; ähnlich verhielt sich das nach dieser Methode gewonnene *Monobrom*-(*o*- oder *p*-?)*xylol*.

G. Gustavson <sup>1)</sup> faßte die Mehrzahl Seiner Untersuchungen über das Verhalten *organischer Verbindungen* gegen die *Haloidsalze des Aluminiums* in einer größeren Abhandlung zusammen, deren hauptsächlichsten Inhalt an dieser Stelle kurz zu recapituliren, vielleicht nicht unzweckmäfsig ist <sup>2)</sup>. In der Einleitung wird namentlich die Analogie zwischen den katalytischen Aluminiumhaloid-Reactionen und der Wirkungsweise der Mineralsalze in den Organismen erörtert. Nachdem dann zunächst die Zubereitung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium <sup>3)</sup> beschrieben ist, folgen zwei Abschnitte über die Substitution von Chlor durch Jod <sup>4)</sup> und durch Brom <sup>5)</sup> mittelst der entsprechenden Aluminiumverbindungen. Als noch nicht mitgetheilt, ist aus denselben zu entnehmen, daß derart auch *Aethylenjodid* und *Jodoform*, ferner *Aethylen*- und *Aethylidenbromid*, sowie *Bromoform* dargestellt wurden. Bei der sich anschließenden, ausführlichen Besprechung der Einwirkung von *Brom* auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* in Gegenwart von Bromaluminium <sup>6)</sup> geschieht auch der Synthese des Isopropylbenzols <sup>7)</sup> und der Umlagerung von Propyl- in Isopropylbromid <sup>8)</sup> Erwähnung. Der letzte, umfangreichste Theil der Arbeit handelt von den Verbindungen der *aromatischen Kohlenwasser-*

---

<sup>1)</sup> Ber. d. K. Ges. der Naturf. zu Moskau, 1886, Nr. 2; 69 Seiten. Die Einleitung ist von 1883 datirt. — <sup>2)</sup> Als Ergänzung dazu kann die im Capitel über Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, S. 574, erwähnte Arbeit betrachtet werden. — <sup>3)</sup> JB. f. 1874, 317; f. 1881, 215. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 234, 317, 324; f. 1876, 239; f. 1881, 378. — <sup>5)</sup> JB. f. 1880, 380, 471; f. 1881, 377. — <sup>6)</sup> JB. f. 1877, 400; f. 1878, 384; f. 1883, 593, 1759. — <sup>7)</sup> JB. f. 1878, 384. — <sup>8)</sup> JB. f. 1883, 513.

stoffe mit Chlor- und Bromaluminium<sup>1)</sup>; es wird dort schliesslich auch der in Gemeinschaft mit Adrianowsky untersuchten Verbindungen von Säureanhydriden mit Aluminiumchlorid<sup>2)</sup> gedacht.

Nach C. Willgerodt<sup>3)</sup> kann man *Benzol* von *Thiophen* befreien, indem man es kurze Zeit mit Chlor oder Brom behandelt. Das Thiophen wird hierbei unter Bildung von Halogenwasserstoff angegriffen<sup>4)</sup>. Durch Destillation und Waschen mit Alkalilauge lässt sich dann reines Benzol, welches die Indopheninreaction<sup>5)</sup> nicht mehr giebt, leicht abscheiden. Die Elimination des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd<sup>6)</sup> gelang dagegen nicht.

L. M. Norton<sup>7)</sup> veröffentlichte Seine in Gemeinschaft mit J. G. Holder über die *Oxydation des Benzols*<sup>8)</sup> angestellten Versuche auch an anderer Stelle.

W. A. Noyes und Ch. Walker<sup>9)</sup> brachten die von Ersterem unternommene Versuchsreihe über die *Oxydation isomerer Toluol-derivate* mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung<sup>10)</sup> zum Abschluss, indem Sie die aus *m*-Bromtoluol und *m*-Toluolsulfamid unter Einhalten der früher beschriebenen Verhältnisse damit zu erhaltenden Mengen substituierter Benzoësäuren bestimmten. Das *m*-Bromtoluol war nach der Vorschrift von Grete<sup>11)</sup> bereitet. Die daraus gewonnene *m*-Brombenzoësäure schmolz bei 153,5°. Das *m*-Toluolsulfamid war nach dem auch von Palmer<sup>12)</sup> angewendeten Verfahren dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die Elimination des Broms aus der *o*-Bromtoluolsulfosäure nach Sandmeyer<sup>13)</sup> mittelst Zinkstaubs in kochender alkalischer Lösung bewirkt wurde. Die durch die Oxydation gewonnene *m*-Sulfaminbenzoësäure schmolz bei 246 bis 247°; da nach Palmer<sup>12)</sup>

---

1) JB. f. 1878, 380; f. 1879, 369; f. 1883, 466, 532. — 2) JB. f. 1879, 320; vgl. auch JB. f. 1884, 516. — 3) J. pr. Chem. [2] 33, 479. — 4) Vgl. die im JB. f. 1883, 1769 f. besprochene Arbeit von V. Meyer; ferner Weitz, JB. f. 1884, 914. — 5) Vgl. JB. f. 1882, 408. — 6) Vgl. JB. f. 1884, 918, 922. — 7) Chem. News 54, 7. — 8) JB. f. 1885, 675. — 9) Am. Chem. J. 8, 185. — 10) JB. f. 1883, 464; f. 1885, 771 (mit Moses), 1600; dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — 11) JB. f. 1875, 374; vgl. auch diesen Bericht S. 579. — 12) JB. f. 1882, 1012. — 13) JB. f. 1885, 862.

der Schmelzpunkt der mittelst Kaliumpermanganats erhaltenen Säure bei  $235^{\circ}$  liegt, so wurde ein besonderer Versuch auch mit diesem Oxydationsmittel angestellt; die derart präparirte Säure zeigte ebenfalls den angegebenen, höheren Schmelzpunkt. Das *Silbersalz*,  $C_6H_4(COOAg_{[1]}, SO_2NHAg_{[2]})$ , war amorph. — Die Resultate der gesammten Versuchsreihe sind in folgender Uebersicht zusammengestellt, in welcher die Zahlen die aus 1 Gewichtstheil Substanz erzielte Quantität von substituierter Benzoësäure bedeuten:

<i>Toluol</i>	<i>Nitrotoluol</i>			<i>Bromtoluol</i>			<i>Toluolsulfamid</i>		
	<i>o-</i>	<i>m-</i>	<i>p-</i>	<i>o-</i>	<i>m-</i>	<i>p-</i>	<i>o-</i>	<i>m-</i>	<i>p-</i>
0,0090	0,69	0,052	0,73	0,0044	0,0115	0,0065	0,59	0,75	0,80

Die Zahl für *o*-Sulfaminbenzoësäure ist allerdings etwas zu erhöhen. Indessen ist doch klar, daß der auf die Oxydation in alkalischer Lösung bezügliche Theil der Regel von Remsen<sup>1)</sup> und R. Meyer<sup>2)</sup> in den vorliegenden Daten keine Stütze findet.

J. Remsen<sup>3)</sup> selbst kam durch Versuche über die *Oxydation mehrfach alkylirter Benzolderivate* mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu dem Schluss, daß die eben<sup>4)</sup> genannte Regel in ihrer allgemeinen Form nicht aufrecht erhalten werden könne. Zwar fand sich die dafür sprechende Beobachtung von R. Meyer und Baur<sup>5)</sup>, daß *Cymolsulfosäure*,  $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_3_{[2]}, C_3H_7_{[3]})$ , welche mit Salpetersäure Sulfo-*p*-toluylsäure,  $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[3]})$ , giebt, durch übermangansaures Kali zu *Oxypropylsulfobenzoësäure*,  $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, COOH_{[2]}, C_3H_7O_{[3]})$ , oxydirt werde, bei einer Wiederholung dieses Versuches, welche auf Remsen's Veranlassung Riggs unternahm, durchaus bestätigt; nicht minder richtig erwies sich aber auch bei einer durch D. T. Day anggeführten Nachprüfung die entgegenstehende Behauptung von Jacobsen<sup>6)</sup>, daß das *m*-Xylolsulfamid,  $C_6H_3(SO_2NH_2_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[4]})$ , durch Chromsäure und durch Chamäleon in die gleiche *Sulfamin-m-toluylsäure*,  $C_6H_3(SO_2NH_2_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[4]})$  übergeführt werde. Aus Versuchen von W. H. Emerson ging dann weiter

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1878, 851. — <sup>2)</sup> Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen (1882), S. 173. — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 8, 262. — <sup>4)</sup> Im vorigen Referat. — <sup>5)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 463. — <sup>6)</sup> Vgl. JB. f. 1878, 851.



hervor, nicht allein, daß diesem Ausnahmefall sich noch andere anreihen, sondern auch, daß auf der anderen Seite jene zuerst angeführte Bestätigung der Regel nur eine scheinbare ist. *p*-Xylolsulfosäure nämlich lieferte, in alkalischer Lösung mit der zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlichen Menge übermangansauren Kali's bei Wasserbadtemperatur behandelt, eine *Sulfo-p-toluylsäure* der Constitution  $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[5]})$ . Dieselbe wurde in Gestalt des sauren Kaliumsalzes,  $C_6H_3(SO_3K, CH_3, COOH) \cdot 2H_2O$ , sowie des sauren Baryumsalzes,  $[C_6H_3(SO_3-, CH_3, COOH)]_2Ba \cdot 5H_2O$ , analysirt<sup>1)</sup>. Beim Schmelzen mit Kali entstand hieraus die *Oxy-p-toluylsäure*,  $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[5]})$ , welche mit Eisenchlorid keine Färbung gab und bei 201 bis 205° schmolz; v. Gerichten und Rössler<sup>2)</sup> haben für diese Säure den Schmelzpunkt 206 bis 207° angegeben. Gleichzeitig bildete sich in der Kalischmelze auch etwas *Oxyterephthalsäure*. *p*-Xylolsulfamid gab bei der Behandlung mit alkalischem Permanganat analog bei 270° schmelzende *Sulfamin-p-toluylsäure*,  $C_6H_3(SO_2NH_2_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[5]})$ , woraus mittelst schmelzenden Kali's wieder die eben erwähnte *Oxy-p-toluylsäure* gewonnen wurde. Dieselbe zeigte diesmal den Schmelzpunkt 207 bis 208°. Als Nebenproduct wurde in beiden Oxydationsversuchen *Sulfoterephthalsäure* beobachtet; das primäre Kalium- und das primäre Baryum Salz derselben hatten die Zusammensetzung  $C_6H_3(SO_3K, COOH, COOH) \cdot H_2O$ , resp.  $[C_6H_3(SO_3-, COOH, COOH)]_2Ba \cdot 2H_2O$ . Freies Cymol endlich ergab bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung als erstes Product nicht, wie bei derjenigen mit Chromsäure, *p*-Toluylsäure, sondern *Oxypropylbenzoësäure*, welche den Schmelzpunkt 150 bis 155° zeigte, während R. Meyer und Rosicki<sup>3)</sup> 155 bis 156° angaben. Außerdem resultirte dann auch *Terephthalsäure*, welche Meyer und Baur<sup>3)</sup> als alleiniges Product dieser Oxydation ansahen. Zu den nämlichen Ergeb-

<sup>1)</sup> Die in der Abhandlung für den Kalium- und Baryumgehalt berechneten Zahlen beziehen sich auf entwässertes, nicht, wie aus der dort gewählten Fassung zu verstehen sein würde, auf wasserhaltiges Salz. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1878, 785. — <sup>3)</sup> Vgl. Meyer, JB. f. 1883, 463.

nissen gelangten ziemlich gleichzeitig Widman und Bladin<sup>1)</sup>. — Es folgt also aus diesen Versuchen: erstens, daß der auf Oxydation in alkalischer Lösung bezügliche Satz der Regel von Remsen und Meyer, wonach unter solchen Umständen in erster Linie das zu einer negativen Gruppe in Orthostellung befindliche Alkyl angegriffen werden soll, nur für die Kalischmelze, nicht für Permanganat gilt; zweitens, daß, im Falle die Alkyle verschieden sind, die Oxydation in alkalischer und saurer Lösung auch dann entgegengesetzt verlaufen kann, wenn überhaupt keine negative Gruppe vorhanden ist.

Andererseits constatirte W. H. Emerson<sup>2)</sup>, daß *Mononitromesitylen*, in Eisessiglösung bei 60 bis 70° mit Chromsäure oxydirt, *p-Mononitromesitylensäure*,  $C_6H_2(NO_2[1], CH_3[2], COOH[4], CH_3[6])$ , liefere. Letztere Säure hatte zuerst Fittig<sup>3)</sup> aus Mesitylen und Mesitylensäure erhalten, ihre Darstellung aus Nitromesitylen aber ohne Erfolg versucht<sup>4)</sup>. Auf die eigenthümlichen Schmelzpunktsverhältnisse derselben haben Schmitz<sup>5)</sup> und Jacobsen<sup>6)</sup> aufmerksam gemacht. Emerson beobachtete bei der aus Wasser und Alkohol krystallisirten oder aus dem Baryumsalz gefällten Säure stets die ersten Anzeichen einer Verflüssigung um 200°, deren Vollendung bei 225°; die aus dem Schmelzfluß bei 164° bis 163° erstarrte Säure aber schmolz, wenn sie nicht weiter als auf 85° abgekühlt war, nochmals erwärmt, schon bei 174 bis 176°. Die durch Reduction der Nitrosäure dargestellte *p-Monoamidomesitylensäure* schmolz bei 245°, also 10° höher, als Fittig und Brückner<sup>7)</sup> angegeben haben. Die aus der Amidosäure erhaltene *p-Oxymesitylensäure* zeigte den Schmelzpunkt 218 bis 222°; Jacobsen<sup>8)</sup> fand 223°. — Aus *Mesitylensulfosäure* konnte eine Sulfomesitylensäure mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht gewonnen werden. Auch auf das *Mesitylensulfamid* ließ sich dieses Oxydationsverfahren nicht anwenden. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt dieses Sulfamid, wie bekannt<sup>9)</sup>, ein Sulfinid:

<sup>1)</sup> Vgl. diesen Bericht weiter unten. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 263. — <sup>3)</sup> JB. f. 1866, 612. — <sup>4)</sup> Fittig und Storer, JB. f. 1867, 703. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, 793. — <sup>6)</sup> Daselbst 797. — <sup>7)</sup> JB. f. 1867, 706. — <sup>8)</sup> JB. f. 1879, 707. — <sup>9)</sup> Vgl. Jacobsen, daselbst 706; Hall und Remsen, JB. f. 1880, 922.

es würde somit, dem Obigen zufolge, die einzige Ausnahme von dem auf Oxydation in saurer Lösung bezüglichen Theile der Remsen'schen Regel<sup>1)</sup> darbieten.

A. Claus und E. Pieszcek<sup>2)</sup> untersuchten die Oxydation von o-Dialkylbenzolen mittelst übermangansauren Kali's. Aus o-Xylol erhielten Sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte ausschliesslich *Phtalsäure*, keine o-Toluylsäure, selbst wenn Sie nur die Hälfte der zur Umwandlung beider Methyle in Carboxyle verlangten Menge des Oxydationsmittels anwendeten. Die entgegenstehende Angabe von Jacobsen<sup>3)</sup> erklärt sich wahrscheinlich so, daß das von Diesem verarbeitete o-Xylol noch m-Xylol enthielt und das als o-Toluylsäure angesprochene Product unreine m-Toluylsäure war; allerdings entsteht neben letzterer aus dem m-Xylol, wie Claus in Gemeinschaft mit Burstert constatirte, stets *Isophtalsäure*. o-Toluylsäure kann übrigens, abweichend von dem, was Bieber und Fittig<sup>4)</sup> darüber berichtet haben, mit Chamäleon glatt in Phtalsäure übergeführt werden. Die Oxydation des o-Aethyltoluols ist bereits von Claus und Mann<sup>5)</sup> studirt worden. Es zeigte sich jetzt, daß übermangansaures Kali daraus bei gewöhnlicher Temperatur neben vorwiegender *Terephtalsäure* Spuren von o-Phtalsäure und o-Toluylsäure erzeugt, bei 60° und in concentrirterer Lösung weniger Terephtalsäure, mehr o-Phtalsäure und gar keine Toluylsäure, bei 100° endlich, wenn noch Kalihydrat zugefügt war, nur geringe Mengen sowohl von p- wie von o-Phtalsäure<sup>6)</sup>, wenn dieser Zusatz unterblieben war, nur noch Spuren von Phtalsäure, dagegen fast die theoretisch mögliche Menge von Kohlensäure. Aus o-Cymol wurde, nach in Gemeinschaft mit Dyckerhoff angestellten Versuchen, ganz analog in der Kälte viel Terephtalsäure, wenig o-Phtalsäure, in der Siedehitze anscheinend nur Kohlensäure, jedenfalls keine

<sup>1)</sup> Siehe die beiden vorangehenden Referate; vgl. übrigens Fileti und Crosa, diesen JB.: Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. —

<sup>2)</sup> Ber. 1886, 3088. — <sup>3)</sup> Vgl. Dessen im JB. f. 1878, 385 f. besprochene Arbeit. — <sup>4)</sup> Vgl. die im JB. 1869, 416 f. besprochene Abhandlung. —

<sup>5)</sup> JB. f. 1885, 685. — <sup>6)</sup> Nach den numerischen Angaben des Originals wären so aus 5 g o-Aethyltoluol neben 0,2 g Phtalsäure 2,3 g Terephtalsäure erhalten; es soll zweifelsohne heißen: 0,3 g Terephtalsäure. (C. L.)

Terephtalsäure erhalten. Die sehr bemerkenswerthe Entstehung von Terephtalsäure aus den Orthoverbindungen muß offenbar auf einem Zusammentreten primär gebildeter Spaltungsproducte beruhen. — Den Siedepunkt des *o*-Aethyltoluols bestimmten Claus und Pieszcsek zu  $160^{\circ}$  (uncorr.). Das unter Anwendung von Eisen als Halogenüberträger gewonnene *Monobrom-o-äthyltoluol*,  $C_9H_{11}Br$ , stellte ein farbloses, bei  $220$  bis  $221^{\circ}$  siedendes Oel vor. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1 auf  $190$  bis  $200^{\circ}$  wurde dasselbe zu einer bei  $118^{\circ}$  schmelzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen, Nadelchen bildenden *Monobromtoluylsäure*,  $C_8H_7BrO_2$ , oxydirt, welche mit den Alkalien, Kalk und Baryt krystallisirende Salze gab. Da nun im Brom-*o*-äthyltoluol das Brom vermuthlich in die Parastellung zum Methyl eingetreten ist, entsprechend der Formel  $C_6H_3(CH_3[1], C_2H_5[2], Br[4])$ , so würde die Bromtoluylsäure  $C_6H_3(CH_3[1], COOH[2], Br[4])$  sein. Die erst bei  $174$  bis  $176^{\circ}$  schmelzende *Monobrom-o-toluylsäure* von Jacobsen<sup>1)</sup>, für welche dieser schon dieselbe Constitution in Anspruch nahm, wäre dann  $C_6H_3(COOH[1], CH_3[2], Br[4])$  zu formuliren. Mit rauchender Salpetersäure wurden aus dem Kohlenwasserstoff *Mononitro-o-äthyltoluol*,  $C_9H_{11}(NO_2)$ , und *Dinitro-o-äthyltoluol*,  $C_9H_{10}(NO_2)_2$ , erhalten, beides noch unter  $0^{\circ}$  flüssig bleibende, schwach gelbliche Oele. Durch Einwirkung eines Gemisches von 3 Thln. concentrirter und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur entstand neben geringeren Mengen einer noch nicht eingehender untersuchten *o*-Aethyltoluol- $\alpha$ -sulfosäure, welche schwer lösliche *Blei-* und *Baryumsalze* bildete, als Hauptproduct die nur leicht lösliche Salze gebende *o*-Aethyltoluol- $\beta$ ( $p?$ )-monosulfosäure, ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Von deren *Salzen* wurden untersucht:  $C_9H_{11}SO_3Na \cdot H_2O$ ;  $C_9H_{11}SO_3K \cdot H_2O$ ;  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca \cdot 2H_2O$ ;  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ ;  $(C_9H_{11}SO_3)_2Pb \cdot 3H_2O$ ;  $(C_9H_{11}SO_3)_2Cu \cdot H_2O$ , alle blätterig krystallisirend, sowie das *Silbersalz*. Das *Chlorid* wurde nur ölförmig erhalten, das *Amid* zunächst ebenso, doch ging dieses allmählich in den krystallinischen Zustand über.

<sup>1)</sup> JB. f. 1884. 579.

O. Jacobsen<sup>1)</sup> untersuchte zwischen 170 und 200° siedende *Kohlenwasserstoffe* aus *Steinkohlentheeröl*, welche in heißer, concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden waren. Die einzelnen Gemengtheile wurden theils direct durch Fractioniren, theils durch Krystallisation der Baryum- und Natriumsulfonate, in letzter Instanz aber namentlich der Sulfamide von einander getrennt. Das von K. E. Schulze<sup>2)</sup> im Theeröl aufgefundene Durol oder ein anderes Tetramethylbenzol<sup>3)</sup> waren nicht vorhanden. Das untersuchte Material war vielmehr zum großen Theil aus Naphtalin und etwas Mesitylen enthaltendem *Pseudocumol* zusammengesetzt. Der Siedepunkt dieses letzteren wurde in fast absoluter Uebereinstimmung mit Warren<sup>4)</sup> zu 169,5° bestimmt; der früher<sup>5)</sup> etwas zu niedrig angegebene Schmelzpunkt des *Pseudocumolsulfamids* zu 181°. Ein in Alkohol noch schwerer als letzteres lösliches *Sulfamid* vom Schmelzpunkt 195° erwies sich als dasjenige des *Hemellithols*<sup>6)</sup>. Die Bildung dieses Trimethylbenzols könnte vielleicht, in Erweiterung der von Jacobsen aufgestellten Hypothese<sup>7)</sup>, durch Condensation von Acetylen mit Allylen und Crotonylen gemäß der Gleichung  $C_2H_2 + C_2H(CH_3) + C_3(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[3])$  erklärt werden. Aus einem in Alkohol sehr leicht löslichen und schon bei 122 bis 123°, ebenso wie beim Auflösen in kochendem Wasser schmelzenden *Sulfamide* liefs sich ein *Kohlenwasserstoff*,  $C_{10}H_{14}$ , abspalten. Dieser siedete bei 175 bis 175,5° und wurde bei -15° nicht fest. Mit Brom bei Gegenwart von Jod in der Kälte gab er ein *Tetrabromderivat*,  $C_{10}H_{10}Br_4$ , bei 212° schmelzende, feine Nadeln. Die Natur dieses Kohlenwasserstoffs konnte noch nicht genauer ermittelt werden; es muß aber in demselben ein Benzolderivat mit längerer Seitenkette vorliegen.

Derselbe<sup>8)</sup> gab, nachdem Ihm die Abscheidung des *Hemellithols*,  $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[3])$ , aus Theeröl<sup>9)</sup> nun

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2511. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 686. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen Bericht S. 598. — <sup>4)</sup> JB. f. 1865, 514. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 393; vgl. auch JB. f. 1877, 375. — <sup>6)</sup> Siehe das folgende Referat. — <sup>7)</sup> JB. f. 1877, 369. — <sup>8)</sup> Ber. 1886, 2517. — <sup>9)</sup> Vgl. das vorstehende Referat.

doch <sup>1)</sup> gelungen war, eine eingehendere Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffs. Derselbe war von Ihm in geringen Mengen zuerst aus der  $\alpha$ -Isodurylsäure <sup>1)</sup>, dann auch aus der Prehnitylsäure <sup>2)</sup> gewonnen worden. Unter den Producten der Einwirkung von Methylchlorid und Chloraluminium auf die Xylole wurde er dagegen vergeblich gesucht. Das Hemellithol siedet bei 175 bis 175,5°, also höher als die Isomeren. Ueberhaupt zeigt sich, wie Jacobsen bemerkt, bei den *mehrfach methylylirten Benzolen* für den *Siedepunkt* die Regel, daß es fast gleichgültig ist, ob zwei Methyle zu einander in Para- oder in Metastellung sich befinden, daß dagegen jede Ersetzung einer solchen durch eine Orthostellung eine Erhöhung des Siedepunktes <sup>3)</sup> um 6 bis 8° bewirkt <sup>4)</sup>. Beim Abkühlen auf — 15 bis — 20° erstarrte das Hemellithol noch nicht. *Tribromhemellithol*,  $C_9H_9Br_3$ , ist schon beschrieben <sup>1)</sup>. Ebenso wurde bereits ein nahe bei 100° sich verflüssigendes *Nitroproduct* erwähnt; dasselbe bildet sich intermediär bei der Bereitung des *Trinitrohemellithols*,  $C_9H_9(NO_2)_3$ , eines in Prismen vom Schmelzpunkt 209° krystallisirenden Körpers. Beim Auflösen des Kohlenwasserstoffs in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine *Hemellitholsulfosäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[3]}, SO_3H_{[5]})$ , welche in wasserhaltigen Tafeln anschießt. Ihr *Baryumsalz*,  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ , scheidet sich in sehr schwer löslichen, wasserfreien Blättchen, ihr *Natriumsalz*,  $C_9H_{11}SO_3Na \cdot H_2O$ , in großen Tafeln aus; das *Calciumsalz* ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte. Das *Hemellitholsulfamid* schmilzt bei 195 bis 196°. Aus dem Natriumsulfonate wurde nach üblicher Methode *Hemellithenol*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[3]}, OH_{[5]})$ , in Nadeln vom Schmelzpunkt 81° gewonnen, welche mit Eisenchlorid

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1882, 415. — <sup>2)</sup> Vgl. diesen JB. S. 600. — <sup>3)</sup> Vgl. Körner, JB. f. 1875, 361. — <sup>4)</sup> In der folgenden Uebersicht seien die *Siedepunkte* der betreffenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt, wobei allerdings zu bemerken ist, daß nicht sämtliche Zahlen als sicher bestimmt gelten können.

	<i>p-</i> resp. <i>s-</i>	<i>m-</i> resp. <i>a-</i>	<i>o-</i> resp. <i>v-</i>
<i>Dimethylbenzol</i> . . . .	137°	138°	142°
<i>Trimethylbenzol</i> . . . .	164°	169,5°	175,5°
<i>Tetramethylbenzol</i> . . .	191°	196°	204°

keine Färbung gaben. Durch Oxydation des Hemellithols mit Salpetersäure entstand nur eine *Hemellithylsäure*,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[3]})$ . Dieselbe, auch in heißem Wasser wenig löslich, krystallisirte aus Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in Blättchen, und schmolz bei  $144^\circ$ . Ihr *Calciumsalz*,  $(C_6H_3O_2)_2Ca \cdot H_2O$ , lieferte bei der Destillation mit Kalk *o*-Xylol. Durch Oxydation des Hemellitholsulfamids mit schwach alkalischer Chamäleonlösung wurden erhalten:  $\alpha$ -*Sulfaminhemellithylsäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, COOH_{[3]}, SO_2NH_2_{[5]})$ , welche in Nadeln vom Schmelzpunkt  $238^\circ$  krystallisirte und ein *Baryumsalz*,  $(C_6H_2NSO_4)_2Ba \cdot 5H_2O$ , gab; sowie  $\beta$ -*Sulfaminhemellithylsäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, COOH_{[2]}, CH_3_{[3]}, SO_2NH_2_{[5]})$ , welche sternförmig vereinigte, mikroskopische Nadelchen vom Schmelzpunkt  $174^\circ$  bildete und ein *Baryumsalz*,  $(C_6H_2NSO_4)_2Ba \cdot 4H_2O$ , lieferte. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa  $150^\circ$  entstanden aus diesen Aminosäuren  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Sulfohemellithylsäure*, von welchen die erstere durch weitere Spaltung bei  $180$  bis  $190^\circ$  in die oben erwähnte Hemellithylsäure überging, während die zweite hierbei gleichzeitig Kohlensäure verlor, so daß statt der erwarteten isomeren Monocarbonsäure *m*-Xylol resultirte. Aus den beiden Sulfaminsäuren wurden vermitteltst der Kalischmelze zwei *Oxyhemellithylsäuren* erhalten, von welchen nur festgestellt werden konnte, daß sie mit Eisenchlorid hellbraune Fällungen, jedoch keine violette oder blaue Färbung erzeugten. — Jacobsen theilte bei dieser Gelegenheit noch mit, daß J. Drosbach aus dem *o*-Xylol durch anhaltendes Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure auf über  $100^\circ$  *Di*- und *Trinitro-o-xylol* dargestellt habe, ersteres in Nadeln vom Schmelzpunkt  $71^\circ$ , letzteres in bei  $178^\circ$  schmelzenden Schuppen.

Derselbe<sup>1)</sup> stellte *Aethylxylol* aus dem direct zu erhaltenden Brom-*m*-xylol, sowie dem Brom-*o*- und -*p*-xylol nach der Fittig'schen Methode dar. Eine nähere Kenntniss dieser Kohlenwasserstoffe war ihm mit Rücksicht auf Seine Untersuchung der zwischen  $170$  und  $200^\circ$  siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls<sup>2)</sup> erwünscht; die Vergleichung namentlich der von den synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen derivirenden Sulfamide mit den ent-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2515. — <sup>2)</sup> Vgl. S. 595.



sprechenden, aus Theeröl gewonnenen Verbindungen führte indessen nicht zum Nachweis eines Aethylxylols in letzterem. — *Aethyl-m-xylol*,  $C_6H_3(CH_3[1], CH_3[3], C_2H_5[4])^1$ , kochte bei 184 bis 186° und blieb bei —15° noch flüssig. Die anfangs ölförmig sich ausscheidende, dann krystallinisch erstarrende *Aethyl-m-xylolmonosulfosäure* lieferte ein *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ , in Blättchen, ein *Natriumsalz*,  $C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot 2H_2O$ , in mikroskopischen Prismen; das *Sulfamid*,  $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$ , schoss aus starkem Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 148° an. — Das *Aethyl-p-xylol*,  $C_6H_3(CH_3[1], C_2H_5[2], CH_3[4])$ , besaß ziemlich den gleichen Siedepunkt, 185°, und konnte ebenfalls nicht zum Erstarren gebracht werden. Die *Aethyl-p-xylolmonosulfosäure* bildete große, rhombische Blätter; ihr *Baryumsalz* krystallisirte wasserfrei, während das *Natriumsalz* nach der Formel  $C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$  zusammengesetzt war. Das *Sulfamid*,  $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$ , wurde aus starkem Alkohol in derben Krystallen, aus sehr verdünntem in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 117° erhalten. Außerdem wurden noch das *Trinitroäthyl-p-xylol*, welches bei 129° schmolz, sowie ein bei 91° schmelzendes (*Di-?*) *Bromderivat* dieses Kohlenwasserstoffes dargestellt. — Ueber die Eigenschaften des freien *Aethyl-o-xylols*  $C_6H_3(CH_3[1], CH_3[2], C_2H_5[4])$ , wurden keine Angaben gemacht<sup>2)</sup>. Die *Aethyl-o-xylol(mono?)sulfosäure* krystallisirte in großen Tafeln, das entsprechende *Sulfamid* aus starkem Alkohol in Prismen, aus mäßig warmem, verdünntem Weingeist in feinen Nadeln; es schmolz bei 126°.

Derselbe<sup>3)</sup> berichtete über sehr bemerkenswerthe Umwandlungen des *Durols*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], CH_3[5])$ , in einerseits *Hexamethylbenzol* und *Pseudocumol*, andererseits das dritte, bis dahin noch unbekannte Tetramethylbenzol, das *Prehnilol*<sup>4)</sup>. Diese Umwandlungen erleidet der genannte Kohlenwasserstoff in Gestalt der *Durolmonosulfosäure*. Letztere, von Jacobsen und

<sup>1)</sup> Ernst und Fittig, JB. f. 1865, 556. — <sup>2)</sup> Siehe übrigens Armstrong und Miller, Dimethyläthylbenzol, JB. f. 1883, 997. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1209. — <sup>4)</sup> Vgl. auch Kelbe und Pathe, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

Schnapauff<sup>1)</sup> mittelst Sulfurylchlorhydrins erhalten, kann mit concentrirter Schwefelsäure nur in der Art bereitet werden, daß man 10 Thle. von dieser mit 1 Thl. gepulverten Durols bei 15 bis 20° nicht länger als 6 bis 10 Stunden in Berührung läßt. Etwa drei Viertel des angewandten Kohlenwasserstoffs bleiben dabei unverändert; die Durolmonosulfosäure wird aus der schwefelsauren Lösung durch Eintragen von Eisstückchen krystallinisch abgeschieden. Vermischt man die reine Säure oder deren Natriumsalz mit concentrirter Schwefelsäure, so wird alsbald der größte Theil des Durols wieder abgespalten; es treten hier offenbar eigenthümliche Gleichgewichtsverhältnisse ins Spiel. Läßt man aber die Schwefelsäure vier bis acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur oder während drei bis fünf Stunden bei 100° einwirken, so bleibt schliesslich nur wenig ungelöst: dies ist dann aber nicht mehr Durol, sondern *Hexamethylbenzol*, welches durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 166° schmelzenden Krystallen gewonnen wurde; der Siedepunkt lag bei 264 bis 265°. Das Gelöste andererseits ist dann ebenso wenig noch Durolsulfosäure; es haben sich vielmehr drei neue Sulfosäuren gebildet, welche in Form ihrer Amide getrennt werden können. Das an Menge vorwiegende, bei 187° schmelzende *Sulfamid* giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170 bis 180° das sogleich näher zu beschreibende *Prehnilol*. Die beiden anderen *Sulfamide*, mit den Schmelzpunkten 170 bis 172° und 110 bis 116°, leiten sich von den beiden bis dahin noch nicht bekannten *Monosulfosäuren* des *Pseudocumols* ab<sup>2)</sup>. In rauchender Schwefelsäure löst sich Durol zu *Duroldisulfosäure* auf, welche Umwandlungen, wie sie an der Monosulfosäure beobachtet wurden, nicht erleidet; daher stehen auch die Resultate von K. E. Schulze<sup>3)</sup> mit denen der vorliegenden Arbeit nicht im Widerspruch. — Das *Prehnilol*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[3], CH_3[4])$ , siedet bei 204°; in der Kälte erstarrt es zu einer grofskrystallinischen Masse, welche bei — 4° wieder schmilzt. *Dibromprehnilol*,  $C_{10}H_{12}Br_2$ , wurde bei der

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 687; vgl. dazu die Abhandlung von Markownikoff, diesen Bericht S. 586. — <sup>2)</sup> Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 687.

Krystallisation aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ , *Dinitroprehnitol*,  $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ , aus Alkohol in gelblichweißen Prismen vom Schmelzpunkt  $178^{\circ}$  erhalten. Der neue Kohlenwasserstoff löst sich in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure leicht zu *Prehnitolmonosulfosäure*,  $C_{10}H_{13}(SO_3H)$ , auf, welche in wasserhaltigen Nadelchen auskrystallisirt. Das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ , bildet wasserfreie Krystallkrusten, das *Natriumsalz*,  $C_{10}H_{13}SO_3Na \cdot H_2O$ , kleine Tafeln. Das *Amid* wurde bereits erwähnt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 und 4 Vol. Wasser) geht das Prehnitol in *Prehnitylsäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}CH_3_{[2]}CH_3_{[3]}COOH_{[4]})$ , über, welche aus Alkohol in Prismen mit dem Schmelzpunkt  $167,5^{\circ}$  anschießt. Ihr *Calciumsalz*,  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca \cdot 4(?)H_2O$ , giebt, mit Kalk destillirt, *Hemellithol*<sup>1)</sup>. — Es wurde auch noch das *Pentamethylbenzol* auf sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure geprüft. Dasselbe wird davon schon bei gewöhnlicher Temperatur in noch kürzerer Zeit als Durol umgewandelt: die Producte waren *Iso-durol* und ein bei  $165^{\circ}$  schmelzender, schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher, nach der Analyse zu schließen, möglicherweise *Octomethylanthracen* sein könnte. Angesichts der eigenthümlichen Wirkungsweise der Schwefelsäure in den beschriebenen Fällen, welche sich theils in Ab- und Aufbau, theils in Umlagerung documentirt, wird man, wie Jacobsen bemerkt, unwillkürlich an diejenige des Aluminiumchlorids erinnert.

O. Widman und J. A. Bladin<sup>2)</sup> erhielten bei der Oxydation von *Cymol* mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung *Oxyisopropylbenzoësäure* in Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis  $157^{\circ}$ <sup>3)</sup>. Die Oxydation verläuft also in alkalischer Lösung anders als in saurer, was übrigens auch schon aus den Resultaten anderer Forscher hervorgeht<sup>4)</sup>. — Durch Behandeln des Cymols mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure gelang es Ihnen nicht, das flüssige o-Nitrocymol von Fittica<sup>5)</sup> und Landolph<sup>6)</sup> zu

<sup>1)</sup> Vgl. oben S. 595 f. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 583. — <sup>3)</sup> Vgl. auch Remsen, diesen Bericht S. 591. — <sup>4)</sup> Vgl. den folgenden Artikel. — <sup>5)</sup> JB. f. 1873, 363. — <sup>6)</sup> Dasselbst 368.

gewinnen; es resultirte dafür im ersteren Falle das von Michaëlis<sup>1)</sup> und jüngst auch von Claus<sup>2)</sup> beschriebene *p-Tolylmethylketon*,  $\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CO--CH}_3$ , als eine bei 222,5 bis 224° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Schmelzpunkt des *Dibromtolylmethylketons*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ , wurde, in naher Uebereinstimmung mit Ersterem, bei 99° gefunden. *Tolylmethylacetoxim*,  $\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--C(NOH)--CH}_3$ , bildete bei 88° schmelzende, kurze Krystalle, das entsprechende *Phenylhydrazid*,  $\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--C(N, H--C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_3$ , bei 97° schmelzende, farblose Prismen, welche sich beim Liegen an der Luft zersetzten.

O. Widman<sup>3)</sup> stellte für die Umlagerungen der in den *Cymol-* und *Cuminverbindungen* vorhandenen *Propyl-* resp. *Isopropylgruppe* die Regel auf, daß Methyl, in Parastellung zu dieser Gruppe befindlich, zur Bildung von normalem Propyl, Carboxyl in der nämlichen Stellung dagegen zur Bildung von Isopropyl prädisponire. Er begründete diesen Satz, wie folgt: Isopropyl lagert sich zu normalem Propyl um bei der Reduction des Cuminalkohols zu Cymol, nach Kraut<sup>4)</sup>; bei der Umwandlung von Cumylchlorid in Cymol nach Paternò und Spica<sup>5)</sup>; sowie bei der Reduction des Nitrocymylenchlorids<sup>6)</sup> zu Cymidin, nach Seinen eigenen Versuchen<sup>7)</sup>. In diesen Reactionen wird, wie ersichtlich, gleichzeitig Methyl gebildet. Normales Propyl lagert sich andererseits in Isopropyl um bei der Oxydation des Cymols zu Cuminsäure im Thierkörper, nach Nencki und Ziegler<sup>8)</sup> — oder durch Schütteln mit Natronlauge und atmosphärischem Sauerstoff, nach Radziszewski<sup>9)</sup>; bei der Oxydation von Cymol zu Oxyisopropylbenzoësäure mit Kaliumpermanganat<sup>10)</sup>; bei der analogen Umwandlung der Cymolsulfosäure in Oxyiso-

---

<sup>1)</sup> und Gleichmann, JB. f. 1882, 766. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Ketone. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 251. — <sup>4)</sup> JB. f. 1878, 534; bestätigt von Jacobsen, in der JB. f. 1879, 370 besprochenen Arbeit. — <sup>5)</sup> Daselbst 369. — <sup>6)</sup> Diese Verbindung wäre unter solcher Voraussetzung richtiger *Nitroisocymylenchlorid* zu nennen. (C. L.) — <sup>7)</sup> JB. f. 1882, 704. — <sup>8)</sup> JB. f. 1872, 823; bestätigt durch v. Gerichten, vgl. Dessen im JB. f. 1878, 420 besprochene Abhandlung; ferner durch Jacobsen, JB. f. 1879, 979. — <sup>9)</sup> Nach der Mittheilung von Nencki; vgl. Dessen im JB. f. 1881, 1033 erwähnte Abhandlung. — <sup>10)</sup> Vgl. das vorstehende Referat.

propylsulfobenzoësäure, nach R. Meyer<sup>1)</sup>; bei der Oxydation des Thymols, welches nach Widman<sup>2)</sup> normales Propyl enthält, zu m-Oxycuminsäure mittelst der Kalischmelze, nach Barth<sup>3)</sup>; sowie bei der entsprechenden Ueberführung des Carvacrols in die von Widman<sup>4)</sup> jetzt auch auf anderem Wege dargestellte o-Oxycuminsäure, nach Jacobsen<sup>5)</sup>. In diesen sämtlichen Reactionen entsteht also zugleich Carboxyl. — Uebrigens scheint auch unter dem Einflusse einer die Parastellung einnehmenden Aldehydgruppe die Umlagerung von Propyl in Isopropyl sich zu vollziehen<sup>6)</sup>; denn das Cuminol ist bis jetzt in der Natur nur in Begleitung von Cymol aufgefunden worden, und es dürfte daher die Annahme berechtigt sein, daß es sich im pflanzlichen Organismus aus diesem gebildet habe.

Nachdem Derselbe<sup>7)</sup> Seine Regel bezüglich der Umlagerungen innerhalb der *Propylgruppe* der *Cymol-* und *Cuminverbindungen*<sup>8)</sup> alsdann dahin erweitert hatte, daß, wie das Methyl, so auch der Acrylsäurerest  $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  die Bildung normalen Propyls begünstige, zeigte Er<sup>9)</sup>, daß auch der Propionsäurerest  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  aller Wahrscheinlichkeit nach in gleichem Sinne wirke. Von der Perkin'schen<sup>10)</sup> *Cumenylacrylsäure* (*Isopropylzimmtsäure*) ausgehend, gelangte Widman nämlich auf drei verschiedenen Wegen zu einem und demselben *Propylhydrocarbostyryl*,  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-]$ . Er erhielt letzteres einerseits aus den beiden isomeren o-Amido-

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 463; auch Remsen, diesen Bericht S. 590. —

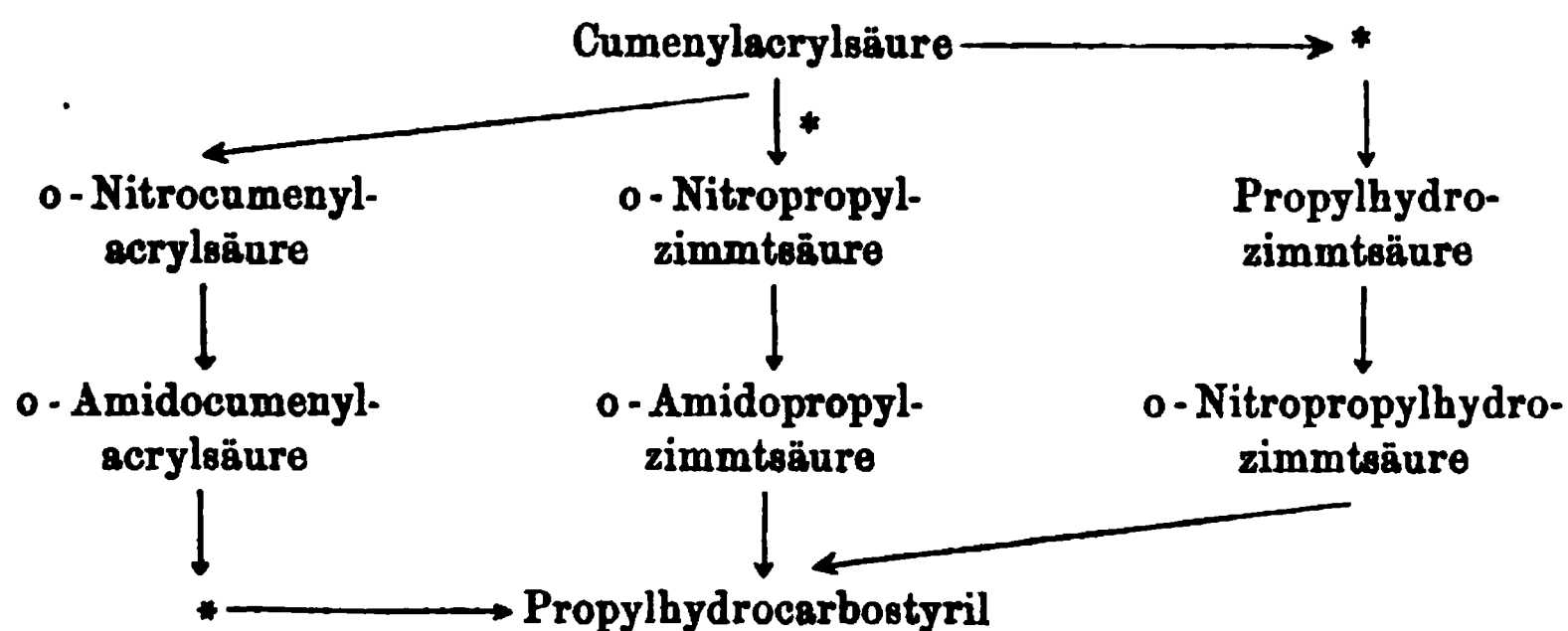
<sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1274; ferner dieser JB.: Phenole. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 588, 807. — <sup>4)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, 810.

— <sup>6)</sup> Vgl. Fileti, diesen Bericht, S. 604. — <sup>7)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Widman macht es hier wahrscheinlich, daß die Atomverschiebung nicht nach der ersten, sondern der zweiten der nachstehenden Gleichungen erfolge, in welchen das Wasserstoffatom und der Kohlenwasserstoffrest, welche ihren Platz wechseln, eingeklammert sind:



Es würde sich demnach, genau genommen, nicht um eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe, sondern um eine solche im ganzen Cumol- resp. Cymolcomplex handeln. (C. L.) — <sup>8)</sup> Siehe voriges Referat. — <sup>9)</sup> Ber. 1886, 2769. — <sup>10)</sup> JB. f. 1877, 790.

derivaten,  $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NH_{2[3]}, COOH_{[4]})^1$ , jener Säure, der bei  $165^\circ$  schmelzenden, eigentlichen Amidocumenylacrylsäure (Amidoisopropylzimmtsäure) sowohl als auch der bei  $154$  bis  $155^\circ$  schmelzenden Amidonormalpropylzimmtsäure durch Hydrierung mittelst Natriumamalgams in alkalischer Lösung, wobei gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgte. Andererseits erhielt Er es auch, indem Er die Cumenylacrylsäure zuerst in die von Perkin<sup>2)</sup> so genannte *Cumenylpropionsäure*,  $C_6H_4(C_3H_7, C_2H_4-COOH)$ , diese sodann in das *o*-Nitroderivat,  $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NO_{2[3]}, C_2H_4-COOH_{[4]})$ , überführte und letzteres in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat reducirte. Es muß nun offenbar in diesen Processen entweder die Isopropylgruppe zweimal in Normalpropyl, oder die normale Propylgruppe einmal in Isopropyl sich umgelagert haben. Widman nimmt auf Grund eines Analogieschlusses das erstere an; auch glaubt Er, daß in dem zuletzt skizzirten Processe die Atomverschiebung bei der Reduction des Acrylsäurerestes zum Propionsäurereste stattgefunden habe, die Cumenylpropionsäure daher als *Propylhydrozimmtsäure* aufzufassen sei. In der folgenden Uebersicht sind diejenigen Phasen, bei welchen demzufolge die Umlagerung von Isopropyl in Normalpropyl eintreten würde, durch einen beigefügten Stern bezeichnet.



Das *Propylhydrocarbostyryl* bildet bei  $134^\circ$  schmelzende Kristalle von tafelartigem oder domatischem Typus, welche nach

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 791.

H. Bäckström dem rhombischen System angehören und das Axenverhältniß 0,87978:1:1,64451 besitzen. Die *Propylhydrozimmtsäure* wurde in Blättern vom Schmelzpunkt 75,5° erhalten; ihre Darstellung aus der Cumenylacrylsäure geschieht am besten durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor; bei Anwendung von Natriumamalgam resultirten als Nebenproduct bei etwa 100° schmelzende Nadeln, in welchen vielleicht die wahre *Cumenylpropionsäure* zu erblicken ist. Die *o-Mononitropropylhydrozimmtsäure* wurde in bei 99° schmelzenden Krystallen gewonnen.

M. Fileti<sup>1)</sup> machte noch auf folgende Fälle von Umlagerungen bei *Cumin-* und *Cymolderivaten* aufmerksam. Isopropyl lagert sich in normales Propyl um bei der von Ihm<sup>2)</sup> aufgefundenen Spaltung des Cuminäthers in Cuminol und Cymol; normales Propyl andererseits in Isopropyl bei der von Ihm und Crosa<sup>3)</sup> bewirkten Oxydation des Chlor- und Bromcymols aus Thymol zu Chlor- und Bromcuminsäure, sowie bei der Ueberführung des Cymols in Cuminaldehyd nach Errera<sup>4)</sup>. Der auf diese Atomwanderungen bezüglichen Regel<sup>5)</sup> gab Er die folgende Fassung: Die zu einem Kohlenstoffatom, an welches Sauerstoff nicht direct gebunden ist, in Parastellung befindliche normale Propylgruppe wandelt sich in Isopropyl um, sobald Sauerstoff in unmittelbare Bindung mit jenem Kohlenstoffatom tritt; und umgekehrt: die zu einem direct mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom in Parastellung befindliche Isopropylgruppe lagert sich in normales Propyl um, wenn der Sauerstoff aus der Molekel austritt und durch andere Elemente oder Gruppen verdrängt wird. Selbst wenn diese Gruppen Sauerstoff enthalten, bildet sich nach Fileti's Meinung normales Propyl. Letzteres nimmt Er deshalb z. B. auch in der *Cumenylacrylsäure*,  $C_6H_4(C_3H_7, CH=CH-COOH)$ <sup>5)</sup>, an und sucht für das Seiner Regel widersprechende Verhalten der Nitroderivate dieser Säure eine Er-

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 300. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 955. — <sup>3)</sup> Dieser JB.: Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 544; f. 1884, 538. — <sup>5)</sup> Vgl. das vorhergehende Referat.



klärung in dem besonderen Einfluss der noch hinzugekommenen negativen Gruppe. — Um einen experimentellen Aufschluss über die Natur der darin vorhandenen Propylgruppe zu erlangen, behandelte Er *Cumylidenchlorid*,  $C_6H_4(C_3H_7, CHCl_2)$ , *Cumonitril*,  $C_6H_4(C_3H_7, CN)$ , und *Homocuminsäure*,  $C_6H_4(C_3H_7, CH_2-COOH)$ , sowie *Propylphenylglycolsäure*,  $C_6H_4[C_3H_7, CH(OH)-COOH]$ , und *Propylbenzoylameisensäure*,  $C_6H_4(C_3H_7, CO-COOH)$ , — eine bei 106 bis 107° schmelzende, noch näher zu beschreibende Substanz — mit alkalischer Chamäleonlösung. Sämmtliche Verbindungen lieferten hierbei *Oxyisopropylbenzoësäure*. Da also die andere Seitenkette nicht intact blieb, so konnte aus dem Resultiren hydroxylirten Isopropyls auf die ursprüngliche Structur dieses Radicals nicht geschlossen werden. Aus Thymol erhaltenes *Bromcymol*,  $C_6H_4(C_3H_{7[1]}, Br_{[2]}, CH_3_{[4]})$  <sup>1)</sup>, war mittelst Kaliumpermanganats nicht zu oxydiren.

O. Widman <sup>2)</sup> kam in einer Discussion der von Fileti <sup>3)</sup> aufgestellten Regel zu dem Resultat, dass dieselbe zu einem Theil im Widerspruch mit den Thatsachen, zu einem anderen Theil wenigstens unbewiesen sei — letzteres, was z. B. die Voraussetzung von Isopropyl im Cuminalkohol anbetreffe <sup>4)</sup>.

M. Fileti <sup>5)</sup> entgegnete darauf, dass Er einerseits Seine Regel in der allgemeinen Form, in welcher Er sie gegeben, eben nur im Sinne einer Hypothese betrachtet wissen wolle; dass andererseits auch die von Widman vorgetragenen Sätze mit den Ergebnissen des Experiments nicht immer in absoluter Uebereinstimmung seien. — Er erinnerte bei dieser Gelegenheit daran, dass Er <sup>6)</sup> die von Widman <sup>7)</sup> vor einiger Zeit beschriebene Acet-m-amidocuminsäure bereits früher als Dieser erhalten habe.

E. A. v. Schweinitz <sup>8)</sup> stellte *Octylbenzol*,  $C_{14}H_{22}$ , dar, welches bis dahin nur in Gestalt einiger von Beran <sup>9)</sup> gewonnener Deri-

---

<sup>1)</sup> Siehe vorige Seite. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2781. — <sup>3)</sup> Siehe das vorangehende Referat. — <sup>4)</sup> Diese Voraussetzung hatte übrigens Widman in der S. 601 wiedergegebenen Abhandlung selbst ausgesprochen. (C. L.) — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 497. — <sup>6)</sup> JB. f. 1881, 824. — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 1209. — <sup>8)</sup> Ber. 1886, 640. — <sup>9)</sup> JB. f. 1885, 918.

vate bekannt war. Er bediente sich dabei der Fittig'schen Methode, indem Er Natrium auf eine mit dem doppelten Volumen Aether verdünnte Mischung von Brombenzol und normalem Octylbromid einwirken liefs. Er erhielt es so — und zwar neben dem höher siedenden *Diocetyl*<sup>1)</sup> — als farbloses Oel von süßlichem Geschmack und Geruch, welches bei 261 bis 263° (uncorr.) überdestillirte, bei 0° nicht erstarrte und bei 15° das specifische Gewicht 0,849, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, besafs. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure lieferte dasselbe Benzoësäure, jedoch nur in geringer Menge. Durch Schütteln mit Bromwasser unter schließlichem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde *Monobromoctylbenzol*,  $C_6H_4Br(C_8H_{17})$ , ein schweres, hellgelbes, zwischen 285 und 290° siedendes und bei 0° nicht erstarrendes Liquidum, gewonnen; durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure *Octylbenzolmonosulfosäure*. Die freie Säure war eine syrupöse Flüssigkeit; das *Bleisalz*,  $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Pb \cdot 3H_2O$ , bildete mikroskopische, leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz*,  $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba \cdot H_2O$ , ebenso wie das *Silbersalz*,  $C_{14}H_{21}SO_3Ag \cdot H_2O$ , Blättchen.

Auch F. Ahrens<sup>2)</sup> brachte eine Mittheilung über *Octylbenzol*, welches Er ebenfalls nach der Fittig'schen Methode dargestellt hatte. Er wandte dabei jedoch Octylchlorid an und fügte den Aether erst nach vollendeter Reaction behufs Aufnahme des gebildeten Kohlenwasserstoffs hinzu. Die Eigenschaften des gewonnenen Octylbenzols fand Er wesentlich so, wie sie v. Schweinitz beschrieben hatte. Es bildete ein farbloses, angenehm riechendes, süßlich und zugleich brennend schmeckendes Oel vom specifischen Gewicht 0,852 bei 14°, siedete bei 262 bis 264° (uncorr.) und erstarrte bei — 7° krystallinisch. Als Nebenproduct wurde nur etwas Benzol, kein Diocetyl beobachtet. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung oder besser Kaliumpermanganat resultirte gleichfalls nur Benzoësäure. Das *Monochloroctylbenzol*,  $C_6H_4Cl(C_8H_{17})$ , wurde unter Mitwirkung von wenig Jod und unter

---

<sup>1)</sup> Vgl. diesen JB. S. 570, woselbst auch eine der vorliegenden Arbeit angehängte Bemerkung über *Dicetyl* erwähnt ist. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2717.

Erwärmung, in nicht ganz reinem Zustande, als bei etwa 270 bis 275° überdestillirendes Oel gewonnen. Das analog bereitete *Monobromoctylbenzol*,  $C_6H_4Br(C_8H_{17})$ , blieb bei  $-10^\circ$  noch flüssig und siedete, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des oben genannten Chemikers, bei 285 bis 287°. Die ungewohnt geringe Siedepunktsdifferenz zwischen dem Chlor- und dem Bromderivat veranlaßte Ahrens zu der Vermuthung, daß möglicherweise die Halogene eine verschiedene Stellung gegenüber dem Octyl im Benzolkern einnehmen könnten<sup>1)</sup>. Das vermittelst Quecksilberoxyds dargestellte *Monojodoctylbenzol*,  $C_6H_4J(C_8H_{17})$ , konnte bei  $-4^\circ$  zum Erstarren gebracht, dagegen nicht unzersetzt destillirt werden. Eigenthümlich verhielt sich das Octylbenzol beim Nitriren. In Berührung mit rauchender Salpetersäure gab es zunächst Krystalle von *m-Mononitrooctylbenzol*,  $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[1]})$ , welches durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol, besser durch Sublimation, in langen, nur einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 124° erhalten wurde. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade schied sich dann neben weiteren Antheilen des Metaderivates *p-Mononitrooctylbenzol*,  $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[4]})$ , aus, welches beim Erhitzen erst nach jenem, und zwar in kleinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 204° sublimirte. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure bei erhöhter Temperatur lösten sich diese Nitroverbindungen unter Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren wieder auf. Aus der schließlich erhaltenen, klaren Flüssigkeit fällte Wasser dann *o-Mononitrooctylbenzol*,  $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[1]})$ , als schweres, gelbes Oel aus. Letzteres war das hauptsächlichste Product der Nitrirung. *Dinitrooctylbenzol*,  $C_6H_3[C_8H_{17}, (NO_2)_2]$ , wurde zufällig erhalten, als eine noch mit Salpetersäure durchtränkte Probe des *m-Mononitroderivates* mit Aether, danach mit Wasser übergossen wurde. Dasselbe fiel aus heißem Alkohol in Form einer verfilzten, gelben Krystallmasse nieder; es war sublimirbar und schmolz bei 226°. Ein Versuch, die Stellung der

<sup>1)</sup> Hierbei muß indessen berücksichtigt werden, daß auch zwischen dem Chlorid und dem Kohlenwasserstoff selbst kein großer Unterschied bezüglich des Siedepunktes besteht. (C. L.)

zweiten Nitrogruppe zu ermitteln, war erfolglos <sup>1)</sup>. Beim Behandeln des *o*-Nitrooctylbenzols mit Zinn und Salzsäure wurde das *o*-*Amidooctylbenzol* in Gestalt des, weisse, seidenglänzende Nadeln bildenden *Zinndoppelsalzes*,  $[C_{14}H_{21}(NH_2) \cdot HCl]_2 \cdot SnCl_4$ , gewonnen. Das *Chlorhydrat* krystallisirte aus Aether in weissen Blättchen, während die wässerige Lösung nur einen rothen Rückstand hinterliess.

F. Krafft <sup>2)</sup> beschrieb einige *hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe* und *Ketone*. Das unter Seiner Leitung durch Th. Steinmann untersuchte *Hexadecyl-* oder *Cetylbenzol*,  $C_6H_5(C_{16}H_{33})$ , eine gut krystallisirende, bei 27° schmelzende und unter einem Druck von 15 mm bei 230° siedende Verbindung, war von Diesem aus Jodbenzol, Cetyljodid und Natrium dargestellt. Mit rauchender Schwefelsäure gab es *Cetylbenzolmonosulfosäure*, deren schwer lösliches *Natriumsalz*,  $C_6H_4(C_{16}H_{33})SO_3Na$ , in der Kalischmelze bei 250° das schön krystallisirte *Cetylphenol*,  $C_6H_4(C_{16}H_{33})OH$ , lieferte; dieses besaß weder Geruch noch Geschmack, schmolz bei 77,5° und siedete unter 16 mm Druck bei 260 bis 261°. *Mononitrocetylbenzol*,  $C_6H_4(C_{16}H_{33})NO_2$ , ein krystallinisches Pulver vom ungefähren Schmelzpunkt 35 bis 36°, wurde durch Zinn und Salzsäure in *Amidocetylbenzol*,  $C_6H_4(C_{16}H_{33})NH_2$ , übergeführt, eine bei circa 53° schmelzende und unter 14 mm Druck bei 254 bis 255° überdestillirende Base, deren *Platindoppelsalz*,  $[C_6H_4(C_{16}H_{33})NH_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , in Aether und starkem Weingeist ziemlich löslich war. — *Octadecylbenzol*,  $C_6H_5(C_{18}H_{37})$ , war analog mittelst *Octadecyljodid*,  $C_{18}H_{37}J$ , letzteres, mit dem Schmelzpunkt 33,5°, durch Einleiten von Jodwasserstoff in den eben geschmolzenen Alkohol dargestellt worden <sup>3)</sup>. Das Octadecylbenzol wurde durch Fällern der ätherischen Lösung mit Weingeist, je nach der Concentration entweder zunächst ölförmig, oder direct in silberglänzenden Blättchen erhalten; unter 15 mm Druck siedete es bei 249°; der Schmelzpunkt lag bei 36°. Beim Erstarren

<sup>1)</sup> Die Behauptung, daß zwei Dinitroverbindungen sich von dem m-Mononitrooctylbenzol nach der Theorie ableiten liessen, beruht wahrscheinlich auf einem Schreib- oder Druckfehler. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2982. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB. S. 569.

scheint vorübergehend eine labile, 4 bis 5° niedriger schmelzende Modification zu entstehen, eine Erscheinung, welche in ähnlicher Weise auch beim Cetylbenzol beobachtet wurde. Mit Brom reagierte der neue Kohlenwasserstoff lebhaft; mit rauchender Schwefelsäure gab er eine *Octadecylbenzolmonosulfosäure*, deren *Natriumsalz*,  $C_6H_4(C_{18}H_{37})SO_3Na$ , blätterig krystallisierte und in der Kalischmelze *Octadecylphenol*,  $C_6H_4(C_{18}H_{37})OH$ , erzeugte. Dieses bildete Blätter, welche bei 84° schmolzen und dann unter 15 mm Druck bei 277° siedeten. Das farblose *Mononitrooctadecylbenzol*, mit dem approximativen Schmelzpunkt 48°, ging bei der Reduction in *Amidooctadecylbenzol* über. Diese Base schmolz bei etwa 61° und kochte unter 15 mm bei 274°. — Durch Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Palmitylchlorid in 2 Thln. Benzol mit 1½ Thln. Aluminiumchlorid stellte Krafft das *Pentadecylphenylketon*,  $C_6H_5-CO-C_{15}H_{31}$ , dar. Dasselbe krystallisierte aus heißem Alkohol in großen Blättern; der Schmelzpunkt lag bei 59°, der Siedepunkt unter 15 mm bei 250,5 bis 251°. Mit Chromsäuremischung wurde es zu Benzoësäure und *Pentadecylsäure*<sup>1)</sup> oxydirt. — Analog bereitete auf Seine Veranlassung V. Auger, von Dem auch die Untersuchung der noch zu erwähnenden Oenanthylidenderivate herrührt, aus Benzol und *Heptoylchlorid*<sup>2)</sup> — dem unter gewöhnlichem Druck bei 145°, unter einem solchen von 23 mm bei 77° siedenden Chloride der Oenanthsäure — das *Hexylphenylketon*,  $C_6H_5-CO-C_6H_{13}$ . Dieses schmolz bei 17°, kochte unter 15 mm bei 155° und gab ein *Ketoxim*,  $C_6H_5-C(NO H)-C_6H_{13}$ , in Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Durch Condensation von Heptoylchlorid und Dimethylanilin mit Chlorzink erhielt Derselbe neben einer anderen Base vom Schmelzpunkt 72,5° das *Hexyldimethylamidophenylketon*,  $(CH_3)_2NC_6H_4-CO-C_6H_{13}$ , welches bei 48,5° schmolz und unter 20 mm bei 190° kochte. Es bildete ein durch viel Wasser zerfallendes *Hydrochlorid*, sowie ein in Blättchen vom Schmelzpunkt 99,5° krystallisirendes *Ketoxim*,  $(CH_3)_2NC_6H_4-C(NO H)-C_6H_{13}$ . — Aus 1 Thl. *Oenanthylidenchlorid*<sup>3)</sup> — welches unter 15 mm bei

1) JB. f. 1879, 673. — 2) Vgl. Cahours, Compt. rend. 25, 724. (Im JB. f. 1847 u. 1848, 363 nicht mit angeführt. — 3) Limpricht, JB. f. 1857, 465.

65 bis 67° siedete —, 4 Thln. Benzol und 0,2 Thln. Aluminiumchlorid wurde das *Hexyldiphenylmethan* oder *Diphenylheptan*,  $(C_6H_5)_2CH(C_6H_{13})$ , gewonnen, ein bei 14° schmelzender, unter 10 mm bei 186°, unter 15 mm bei 193° überdestillirender Kohlenwasserstoff, welcher weiterhin in das *Dinitroderivat*,  $(C_6H_4NO_2)_2CH(C_6H_{13})$ , das *Diamidderivat*,  $(C_6H_4NH_2)_2CH(C_6H_{13})$ , und das *Tetramethyldiamidderivat*,  $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH(C_6H_{13})$ , übergeführt wurde. Letzteres, bei 59,5° schmelzend, unter 15 mm Druck bei 275° siedend, läßt sich einfacher durch directe Condensation von Oenanthol und Dimethylanilin mit Chlorzink bereiten. Das *Platindoppelsalz* dieser Tetramethylbase,  $C_{23}H_{34}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , bildete einen gelben, krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Wenn zu dem Gemisch von Benzol und Oenanthylidenchlorid mehr Aluminiumchlorid, als angegeben, hinzugefügt wird, so wirkt dasselbe zugleich spaltend, und es resultirt hauptsächlich *Heptylbenzol* (*Phenylheptan*),  $C_6H_5-C_7H_{15}$ , welches unter 10 mm bei 108 bis 110° destillirt.

G. Bouchardat und J. Lafont<sup>1)</sup> bewirkten eine Isomerisation des *Terpentinöls* (*Terebenthens*)<sup>2)</sup>, indem Sie zu einer Mischung von 1200 g desselben mit dem gleichen Volumen Eisessig nach und nach 880 g Chromsäure, ebenfalls in eisessigsaurer Lösung, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung hinzugaben. Dabei erlitt nur ein geringer Antheil eine Oxydation. Es wurde nun unter einem auf 4 cm verminderten Druck abdestillirt, das Destillat zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser sowie mit Alkalilauge behandelt und dann fractionirt. Derart wurden hauptsächlich zwei Producte abgeschieden. Das eine, in der Menge von 490 g bei 155 bis 156°, unter normalem Druck, übergehend, bestand aus einem Gemisch von unverändertem Terpenöl und *Camphen*; es lieferte ein *Monohydrochlorid*, dessen specifisches Drehungsvermögen in alkoholisch-ätherischer Lösung zu  $-22,5^\circ$  bestimmt wurde, während über den Schmelzpunkt nichts angegeben ist. Das andere Product, dessen Gewicht 130 g

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 50; Bull. soc. chim. [2] 45, 167. — <sup>2)</sup> *Pinen* nach der Nomenclatur von Wallach, JB. f. 1885, 698.

betrug, destillirte bei 174 bis 178°; es enthielt aufser etwas *Cymol*, sowie Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen, ein neues Terpen: das *linksdrehende Terpilen*<sup>1)</sup>. Dasselbe ähnelte sehr dem *Citren*<sup>2)</sup>, lieferte namentlich, wie dieses, ein *Dihydrochlorid*,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , vom Schmelzpunkt 47°, dessen Lösung optisch inactiv war. Das *Terpilen* unterschied sich aber von dem genannten Kohlenwasserstoff durch sein physikalisches Verhalten:  $[\alpha]_D$  war ungefähr  $-65^\circ$ , während diese Gröfse beim *Citren* zu  $+104,9^\circ$  bestimmt wurde.

Dieselben<sup>3)</sup> untersuchten ferner auch das Verhalten des *Terpentinöls* gegen *Eisessig* allein<sup>4)</sup>. Eine Lösung von 1 Volumtheil des ersteren in 3 Volumtheilen des letzteren wurde in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur während sechs Monaten sich selbst überlassen. Danach wurde zur Fortnahme von Essigsäure mit Wasser und Alkalicarbonat behandelt und fractionirt, erst unter normalem Druck, bis die Temperatur von 180° erreicht war, von da ab unter einem Druck von kaum 1 cm. Das bei gewöhnlichem Barometerstand Ueberdestillirende bestand zum gröfsten Theil aus unangegriffenem *Terpentinöl*, welches nur eine Vermehrung des Drehungsvermögens  $[\alpha]_D$  von  $-39,6^\circ$  auf  $-44,95^\circ$  erfahren hatte und fast zu  $\frac{3}{4}$  der angewandten Menge zurückgewonnen wurde, zum kleineren Theil aus *Terpilen*,  $C_{10}H_{16}$ , identisch mit dem in der vorstehend besprochenen Arbeit erhaltenen; dasselbe siedete bei 175° und zeigte ein specifisches Gewicht von 0,86 bei 0°, ein Drehungsvermögen von  $-62,15^\circ$ . Das unter vermindertem Druck Uebergegangene enthielt Additionsproducte des ursprünglichen, sowie des umgewandelten Terpens mit der Essigsäure. Die Fraction von 95 bis 105° war *Terebenthenmonoacetat*,  $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$ . Dieses hatte die Dichte 0,9820 bei 0° und nur ein geringes Drehungsvermögen, etwa  $1,65^\circ$ ; durch Verseifung lieferte es ein actives *Borneol* (weshalb es auch als *Borneolacetat* bezeichnet werden

---

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1875, 389; auch eine Notiz von Berthelot, JB. f. 1885, 698. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1821. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 318; Bull. soc. chim. [2] 45, 291. — <sup>4)</sup> Ueber Aehnliches behandelnde Arbeiten derselben Autoren vgl. diesen JB.: Campher und Verwandtes.



könnte). Die Fraction 110 bis 116°, an Menge die vorige überwiegend, bestand aus *Terpilenmonoacetat*,  $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$ . Das specifische Gewicht desselben war 0,9827,  $[\alpha]_D = -58,4^\circ$ . Durch Chlorwasserstoff wurde es in das bei 46 bis 48° schmelzende *Dihydrochlorid*,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , übergeführt. Möglicherweise entsteht hierbei zunächst durch Addition eines Moleküls Chlorwasserstoff eine intermediäre Verbindung, ein Chloracetin. Das Terpilenmonoacetat würde sich sonach als ungesättigte Verbindung, als Derivat eines „bivalenten“ Terpens, wie Bouchardat und Lafont sich ausdrücken, erweisen. Das andere Acetat, einem „monovalenten“ Terpen entsprechend, zeigt solches Verhalten nicht.

In nahem Zusammenhang mit dieser Arbeit steht diejenige von Lextreit<sup>1)</sup> über das Verhalten der *Terpene* gegen *Pikrinsäure*. In der Kälte scheint zwischen letzterer und dem *Terpentinöl* keine Reaction stattzufinden; erhitzt man aber einige Minuten zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten eine gelbe Masse aus, welche beim Umkrystallisiren aus heißem Alkohol farblose Blätter giebt; diese stellen das *Terebenthenpikrat*,  $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ , vor. Dasselbe löste sich auch in Aether, nicht aber in Wasser. Mit Kali in alkoholischer Lösung ging es eine Verbindung vom Aussehen der Platinocyanüre ein. Beim Köchen mit wässriger Kalilauge wurde es verseift und gab ein Sublimat von *Borneol*,  $C_{10}H_{18}O$ . Letzteres schmolz bei 199 bis 200° und siedete bei 211°, in diesen Constanten dem natürlichen Borneol gleichend, von welchem es sich nur durch das entgegengesetzte Drehungsvermögen,  $[\alpha]_D = -37^\circ$ , unterschied; mit Chlorwasserstoff bildete es, wie jenes, eine durch kochendes Wasser leicht zersetzliche Verbindung. Durch Salpetersäure wurde das Borneol zu einem *Campher*,  $C_{10}H_{16}O$ , oxydirt, welcher wiederum mit dem gewöhnlichen Schmelz- und Siedepunkt gemein, aber ein Drehungsvermögen,  $[\alpha]_D = -31^\circ 2'$ , hatte. — Die Pikrinsäure wirkt übrigens zu gleicher Zeit auf das *Terebenthen* auch isomerisirend ein; der solchergestalt umgewandelte Kohlenwasserstoff giebt, aber

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 555.

kein Pikrat mehr, und ebenso wenig thun dies das *Tereben* und das *Camphen*. Aus *Thymen* dagegen wurden Verbindungen erhalten, welche sich mit denjenigen aus Terebenten durchaus identisch erwiesen.

L. Pesci<sup>1)</sup> gab eine Zusammenstellung Seiner Arbeiten<sup>2)</sup> über das *Phellandren*<sup>3)</sup>.

Im Anschluß an letztere ließen Derselbe und C. Bettelli<sup>4)</sup> auch auf französisches *Terpentinöl* vom Siedepunkt 156 bis 158° und dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -37,92^\circ$  salpetrige Säure einwirken. Sie verfahren dabei so, daß Sie zu einem gut durchgeschüttelten Gemisch von 100 Thln. des Kohlenwasserstoffs und 545 Thln. verdünnter Schwefelsäure (aus 145 Thln. concentrirter Säure und 400 Thln. Wasser bereitet) 135 Thle. Kaliumnitrit in 75 procentiger Lösung tropfenweise und unter Abkühlung hinzufügten und dann mit viel Wasser verdünnten. Es resultirte ein olivengrünes Oel, welches noch viel des Ausgangsmaterials enthielt und selbst bei  $-18^\circ$  keine feste Verbindung ausschied. Dasselbe wurde nun mit verdünntem Ammoniak behandelt. Danach ließ sich durch Ausschütteln mit Aether und nachfolgende Destillation im Wasserdampfstrom, wobei zuerst unangegriffenes Terpentinöl überging, *Mononitroterebenten*,  $C_{10}H_{15}NO_2$ , gewinnen. Dieses stellte ein gelbes, pfefferminzähnlich riechendes Oel vor, welches im Wasser untersank, für sich auch unter vermindertem Druck nicht destillirbar war und stark nach links drehte. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Salzsäure eine der betreffenden, complicirt zusammengesetzten Verbindung aus Phellandren etwa entsprechende Säure nicht ausgefällt. Das Nitroterebenten wurde mittelst Zinkstaubs und Eisessig zu *Monoamidoterebenten*,  $C_{10}H_{15}(NH_2)$ , reducirt, einem farblosen, leichten Liquidum von unangenehmem Geruch, welches unter 9 bis 13 mm bei 94 bis 97°, unter 17 bis 23 mm bei 99 bis 103°, unter 40 mm bei 117°, unter 755 mm bei 197 bis 200° siedete, in letzterem

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 225. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1424; f. 1884, 547; f. 1885, 698. — <sup>3)</sup> Ueber das ätherische Oel von *Phellandrium aquaticum* ist auch eine Dissertation von C. Bauer, Freiburg 1885, erschienen. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 337; Ann. chim. farm. [4] 4, 145.

Falle unter geringer Zersetzung. In Wasser löste diese Base sich wenig, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.; sie reagierte stark alkalisch. Ihr *Hydrochlorid*,  $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$ , dessen Lösung linksdrehend war, krystallisierte in rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Tafeln; das *Platindoppelsalz*,  $(C_{10}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , welches durch kaltes Wasser nicht gelöst, durch kochendes zersetzt wurde, in sechsseitigen Platten; das *Oxalat* in schwer löslichen Blättchen. Das *Sulfat* bildete eine gelatinöse, zerfließliche Masse. Die Base besitzt nach Versuchen von P. Albertoni schon in geringen Dosen eine ausgesprochene physiologische Wirkung, namentlich auf die Nervencentren. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gab sie *Trimethylterebenthylammoniumjodid*,  $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3J$ , eine in rectangulären Blättchen krystallisierende Verbindung, welche weiterhin einerseits in das, zerfließliche Nadelchen bildende *Chlorid* und das, in fast unlöslichen Krystallkörnern ausfallende *Platindoppelsalz*,  $[C_{10}H_{15}N(CH_3)_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , andererseits in das freie *Trimethylterebenthylammoniumhydroxyd* übergeführt wurde. Die mit stark basischen Eigenschaften begabte Lösung dieses letzteren hinterließ beim Verdunsten in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre einen Rückstand zerfließlicher Nadeln. — Aus dem durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Terebenten erhaltenen grünen Oele, aus welchem ein Additionsproduct nicht hatte isolirt werden können, liefs sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure ein dem entsprechenden Phellandrenderivat analoges Diamin ebenso wenig abscheiden.

G. Errera<sup>1)</sup> bemerkte, dafs das *Stilben*,  $C_{14}H_{12}$ , für welches Kade<sup>2)</sup> als charakteristische Reaction das Eintreten einer rothen Färbung beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid angegeben hatte, an dieser Erscheinung gar nicht activ betheiligt sei, deren Zustandekommen vielmehr durch die Gegenwart von Wasser bei dem Versuche bedingt werde.

H. Griepentrog<sup>3)</sup> berichtete über eine neue Synthese des *Triphenylmethans*,  $C_{19}H_{16}$ , welches Er, analog wie Baeyer<sup>4)</sup> das

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 325. — <sup>2)</sup> Vgl. Dessen im JB. f. 1879, 391 besprochene Abhandlung; für Stilben ist dort *Toluylen* gesagt. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1876. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 415.

unsymmetrische Diphenyläthan, durch Condensation von *Benzaldehyd* mit *Benzol* darstellte. Er wandte 80 g des ersteren und 114 g des letzteren, sowie 80 g Chlorzink an und setzte das Gemisch sechs bis acht Stunden lang einer Temperatur von 250 bis 270° aus. Das in geeigneter Weise gereinigte Product lieferte bei der Destillation 10 g Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 92° und etwa 15 g eines mit diesem gegen 360° übergehenden flüssigen *Kohlenwasserstoffs*, dessen genauere Diagnose noch aussteht. — Aehnlich erhielt Er durch Erhitzen von 90 g Benzaldehyd und 150 g *Toluol* mit 90 g Chlorzink ein von 360 bis 400° überdestillirendes, ölförmiges Gemisch isomerer *Ditolylphenylmethane*,  $C_{21}H_{20}$  <sup>1)</sup>, welche noch nicht von einander getrennt werden konnten.

Metamer mit den letztgenannten Kohlenwasserstoffen sind die von W. Hemilian <sup>2)</sup> dargestellten *Diphenylxylylmethane*,  $C_{21}H_{20}$ . Das Diphenyl-p-xylylmethan hatte Derselbe vor einiger Zeit <sup>3)</sup> durch Condensation von Benzhydrol und p-Xylol mittelst Phosphorsäureanhydrid erhalten; nach der gleichen Methode gewann Er nun auch *Diphenyl-m-* und *-o-xylylmethan*. — Aus m-Xylol bildete sich, wenigstens der Hauptsache nach, nur ein einziges *Diphenyl-m-xylylmethan*, welches die Constitution  $C_6H_3[CH_3]_2[CH(C_6H_5)]$  besitzt. Dasselbe ging bei der Destillation der mit Wasser und Natronlauge behandelten Reaktionsmasse über 360° als hellgelbes Oel über, welches erst nach mehreren Tagen erstarrte. Von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin wurde es leicht aufgenommen. Aus warmen Lösungen fiel es zunächst ölförmig aus; es krystallisirte am leichtesten, wenn die warm gesättigte Eisessiglösung mit dem zweifachen Volumen Aether versetzt und letzterer dann langsam verdunstet wurde. Auf diese Weise wurden ziemlich große, sechsseitige Prismen erhalten, welche bei 61,5° schmolzen. Oxydationsmitteln gegenüber verhielt der neue Kohlenwasserstoff sich ähnlich dem isomeren p-Xylylderivat. Bei 15- bis 16stündigem Kochen von je 5 g mit 20 g Kaliumdichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten

---

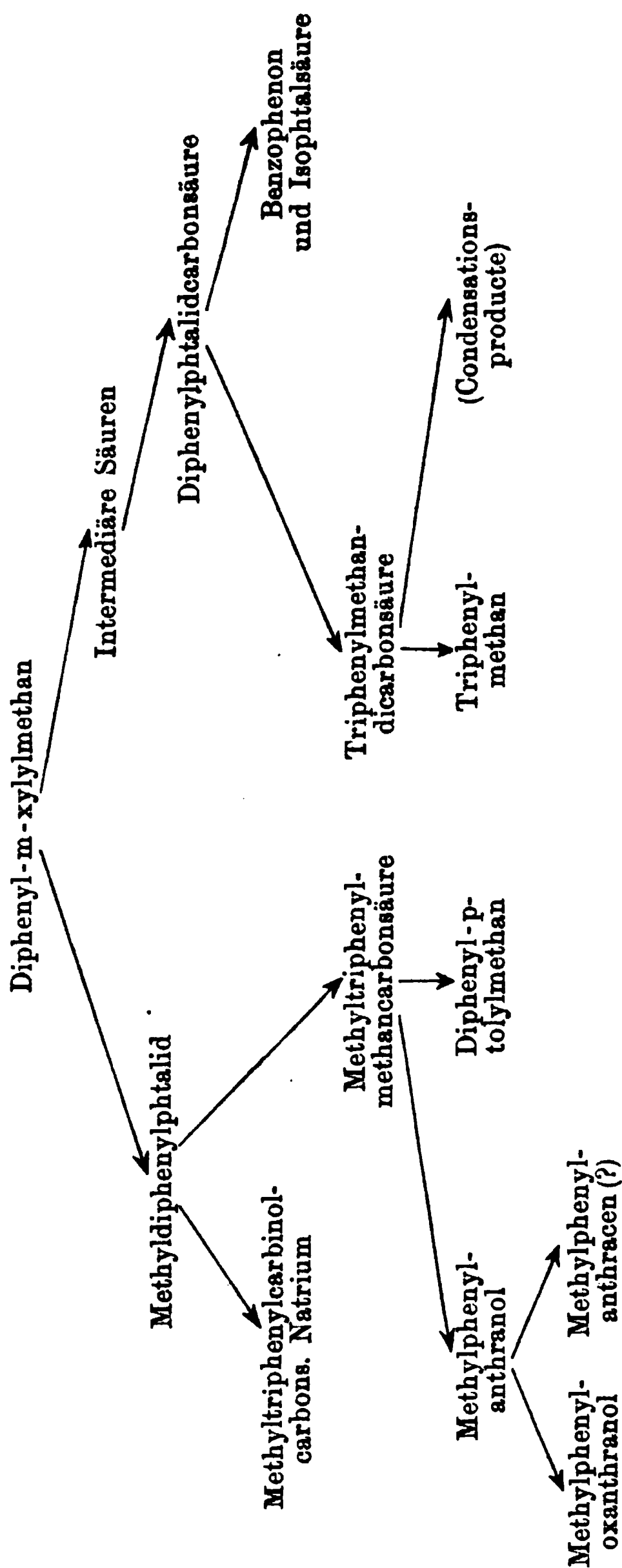
<sup>1)</sup> Vgl. Thörner und Zincke, JB. f. 1878, 636. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3061. — <sup>3)</sup> Siehe JB. f. 1883, 562 f.

Volumen Wasser verdünnt, lieferte es, wie jenes, ein in Soda lösliches und ein darin unlösliches Product. Letzteres wurde in Aether aufgelöst und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus es in centimeterlangen, oft kreuzförmig verbundenen Prismen vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  anschoß. Es erwies sich als ein isomeres *Methyldiphenylphtalid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=[-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-]$ , woraus die Orthostellung der oxydirten Methylgruppe zum Diphenylmethanrest hervorgeht. Durch Kochen mit Natron in concentrirter, alkoholischer Lösung wurde der Lactonring gesprengt unter Bildung von *methyltriphenylcarbinol-o-carbonsaurem Natrium*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{COONa}$ , einem undeutlich krystallinischen Salz, aus welchem Chlorwasserstoffsäure die Phtalidverbindung regenerirte, nach der mittelst Zinkstaubs in alkalischer Lösung bewirkten Reduction aber die beständige *Methyltriphenylmethancarbonsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ , fällte. Diese bildete Tafeln vom Schmelzpunkt  $203^{\circ}$ , ihr zunächst entstandenes *Natriumsalz* seidenglänzende Nadeln. Auch ihr *Baryumsalz*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2)\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und ihr *Silbersalz*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$ , krystallisirten nadelförmig und theilten, ebenso wie das *Calcium-*, *Magnesium-* und *Kupfersalz*, mit den Salzen der früher beschriebenen isomeren Säure die Eigenthümlichkeit, in Wasser mehr oder weniger unlöslich, in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wandelte die Säure sich wieder rückwärts in das Lacton um. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydrat lieferte sie unter Abspaltung von Kohlensäure das von E. und O. Fischer<sup>1)</sup> entdeckte *Diphenyl-p-tolylmethan*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}=\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_{2(1)}, \text{CH}_3_{(1)}]$ , vom Schmelzpunkt  $71^{\circ}$ , womit für die nicht oxydirte Methylgruppe die Parastellung zum Diphenylmethanrest bewiesen ist. Durch Schwefelsäure wurde die Methyltriphenylmethancarbonsäure, analog der entsprechenden Säure aus dem p-Xylyldiphenylmethan, zu einem *Methyl(meso)phenylanthranol*<sup>2)</sup>,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})-]$ , condensirt, welches, den analytischen

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 479. — <sup>2)</sup> In Gemäfsheit der von Bernthsen (vgl. JB. f. 1885, 936) vorgeschlagenen Nomenclatur.

Zahlen nach in allerdings nicht ganz reinem Zustande, aus Alkohol in gelben Krystallblättchen erhalten wurde und sich bei 150 bis 170° unter gleichzeitiger Bräunung verflüssigte. Chromsäure in Eisessig oxydirte dasselbe zu *Methyl(meso)phenyloxanthranol*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{C}(\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]$ <sup>1)</sup>, welches in farblosen, bei 213° schmelzenden, in Alkalien ganz unlöslichen Prismen krystallisirte und durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung wieder zu dem Anthranol reducirt wurde. Dieses letztere wurde durch Destillation mit Zinkstaub weiter zu einem Kohlenwasserstoff reducirt, der voraussichtlich *Methyl(meso)phenylanthracen* war, jedoch nicht näher untersucht werden konnte. — Das in Soda lösliche Oxydationsproduct des Diphenyl-m-xylylmethans bestand aus einem Säuregemenge, aus welchem durch fractionirte Krystallisation eine bei 228° schmelzende *Diphenylphtalidmonocarbonsäure* (*Triphenylcarbinolanhidrocarbonsäure*),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{CO}-\text{O}-]$ , abgeschieden werden konnte, und welches, da eine weitere Zerlegung unthunlich war, mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung vollends in diese, das Endproduct der Oxydation repräsentirende Säure übergeführt wurde<sup>2)</sup>. Die Diphenylphtalidcarbonsäure war in Wasser unlöslich, aus Alkohol krystallisirte sie in leicht verwitternden Tafeln,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Ihr *Calciumsalz*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und ihr *Silbersalz*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$ , bildeten Nadeln, das *Baryumsalz* krystallisirte schwierig; diese Salze sind wieder dadurch ausgezeichnet, daß sie sich in Wasser schwer, in 70procentigem Alkohol leichter auflösen. Schmelzendes Kali spaltete die Säure in *Benzophenon* und *Isophtalsäure*, resp. Benzoësäure. Beim Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Zinkstaub wurde sie reducirt; Salzsäure fällte alsdann eine *Triphenylmethandicarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{COOH}_{[1]}, \text{COOH}_{[3]}, \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_{2[4]}]$ , welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 278° krystallisirte, und deren Salze größtentheils sowohl

<sup>1)</sup> Ueber die Constitution der Oxanthranole vgl. übrigens Liebermann, JB. f. 1885, 1654. — <sup>2)</sup> In den diese letztere liefernden Säuren des Gemenges mußte offenbar entweder der Diphenylmethanrest noch nicht hydroxyliert oder das zu diesem in Orthostellung befindliche Methyl noch nicht in Carboxyl verwandelt sein.



in Wasser als auch in Alkohol schwer löslich waren. Das *Calciumsalz*,  $C_{21}H_{14}O_4Ca \cdot 2H_2O$ , bildete mikroskopische Nadelchen, das wasserfreie *Baryumsalz* ebensolche Blättchen, das *Silbersalz* fiel käsig aus. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde die Säure wieder rückwärts in die Lactonsäure übergeführt. Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Baryumhydrat lieferte sie *Triphenylmethan*. Mit Schwefelsäure endlich gab sie nicht weiter untersuchte Condensationsproducte. Die nebenstehende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der dargestellten Verbindungen.

Bei der Condensation von o-Xylol und Benzhydrol mittelst Phosphorsäureanhydrid erhielt Hemilian gleichfalls ein einheitliches *Diphenyl-*



*o*-xylylmethan,  $C_{21}H_{20}$ , welchem die Structur  $C_6H_3[CH_3[1], CH_3[2], CH(C_6H_5)_2[4]]$  zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $68,5^\circ$ ; er destillirte bei einer über  $360^\circ$  gelegenen Temperatur. Die Oxydation wurde wieder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bewerkstelligt und das Product mit Sodalösung behandelt, welche nur einen Theil desselben aufnahm. Da indessen sowohl das Ungelöste wie auch das Gelöste unkrystallisirbar und jedenfalls keine einheitlichen Verbindungen waren, so wurde jenes mit derselben Oxydationsmischung, dieses mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, wodurch schliesslich neben etwas *Benzophenon* — das sich übrigens in geringen Mengen auch bei der Oxydation von Triphenylmethan und dessen anderen Homologen bildet — eine einzige Säure resultirte, die *Triphenylcarbinoldicarbonsäure*,  $(C_6H_5)_2=C(OH)-C_6H_3(COOH)_2$ . Diese Säure war auch in freier Form beständig und gab kein Phtalidderivat, wodurch bewiesen ist, dass in dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff der Diphenylmethanrest zu den Methylgruppen nicht benachbart liegt. Sonach gehören alle drei Diphenylxylylmethane zu den 1-, 2-, 4-Benzolderivaten<sup>1)</sup>: ein neues Argument für die von Körner<sup>2)</sup> und Wroblewsky<sup>3)</sup> aufgestellte Regel, der zufolge eine besondere Tendenz zur Bildung dieser sogenannten unsymmetrischen Lageform besteht. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure schied sich aus heisser, wässriger Lösung zunächst als milchige Trübung aus, wandelte sich dann aber bald in ein Aggregat feiner Nadeln um. Das *Baryumsalz*,  $C_{21}H_{14}O_5Ba$ , und das *Calciumsalz*,  $C_{21}H_{14}O_5Ca$ , krystallisirten wasserhaltig; das *Silbersalz* war amorph. Erhitzt schmolz die Säure bei  $178$  bis  $180^\circ$  und ging dabei unter Aufschäumen in das *Anhydrid*,  $C_{21}H_{14}O_4$ , über. Letzteres löste sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Benzol; es bildete eine amorphe, pellucide Masse, welche sich in höherer Temperatur zersetzte. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure konnte nicht reducirt werden. Mit einem Ueberschuss von Baryumhydrat

1) Sie könnten mithin als *diphenylirte Pseudocumole* betrachtet werden. — 2) Vgl. Dessen im JB. f. 1875, 299 f. behandelte Arbeit. — 3) JB. f. 1874, 362.

destillirt, gab sie *Triphenylcarbinol* vom Schmelzpunkt 158°. — Weder aus m- noch aus o-Xylyldiphenylmethan gelang es Hemi-*lian*, individualisirte Brom-, Nitro- oder Sulfoderivate zu gewinnen; die Nitroverbindungen bildeten amorphe, weisse Flocken und lieferten bei successiver Hydroxylierung und Amidirung rothe Farbstoffe der Fuchsinreihe.

E. Prost<sup>1)</sup> berichtete über die *aromatischen Kohlenwasserstoffe*, welche aus *Benzylchlorid* durch Einwirkung von Zinkstaub sich bilden. Er erhitzte 600 g des ersteren mit 222 g des letzteren, wobei die Reaction bereits unterhalb der Siedetemperatur (176°) des Chlorids eintrat. Nach ihrer Beendigung wurde das zähe Product der fractionirten Destillation unterworfen. Die unter 300° siedenden Antheile wurden durch Ueberführung in Baryumsulfonate weiter charakterisirt. Sie enthielten ausser etwas unzersetztem Ausgangsmaterial *Toluol* und einen als *Phenyltolylmethan* oder *Benzyltoluol*,  $C_{14}H_{14} = C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ , angesprochenen Kohlenwasserstoff; vgl. Zincke<sup>2)</sup>. Das bei höherer Temperatur Destillirende bestand aus einem festen Antheil, der sich wie *Anthracen* verhielt, und einem flüssigen, welcher zu der Formel  $C_{21}H_{20}$  stimmende Zahlen gab und daher wohl aus den von Weber und Zincke<sup>3)</sup> auf ähnlichem Wege erhaltenen *Dibenzyltoluolen* zusammengesetzt war.

P. Adam<sup>4)</sup> erhielt aus *Diphenyl* und *Methylenchlorid* bei Gegenwart von Chloraluminium das *Fluoren*<sup>5)</sup> oder *Diphenylenmethan*,  $C_{13}H_{10} = [-C_6H_4-C_6H_4-] = CH_2$ , und einen zweiten Kohlenwasserstoff, welchen Er als *Diphenyldiphenylmethan*,  $C_{25}H_{20} = (C_6H_5-C_6H_4)_2CH_2$ , ansieht. Die Ausführung der Reaction geschah in der Weise, daß 15 Thle. Diphenyl, gemischt mit 1 Thl. des Friedel-Crafts'schen Condensationsmittels, geschmolzen und der langsamen Einwirkung von 1 Thl. Methylenchlorid ausgesetzt wurden, wobei die entbundene Wärme zunächst genügte, um die Masse flüssig zu erhalten. Schliesslich wurde noch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, als sich Chlorwasserstoff ent-

1) Bull. soc. chim. [2] 46, 247. — 2) JB. f. 1871, 437. — 3) JB. f. 1874, 84 f. — 4) Compt. rend. 103, 207. — 5) JB. f. 1874, 414.

wickelte, das Product in Wasser gegossen und fractionirt. Bei 300 bis 305° ging das *Fluoren* über. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 113° und wurde des Weiteren durch Ueberführung in das *Dibrom-* und das *Tribromderivat* identificirt, von welchen, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben Barbier's<sup>1)</sup>, ersteres bei 166°, letzteres bei 161° schmolz. Um 310 bis 320° destillirte das andere, für *Diphenyldiphenylmethan* gehaltene Product, dessen Schmelzpunkt, 161°, von demjenigen des von Weiler<sup>2)</sup> aus Diphenyl und Methylal dargestellten Kohlenwasserstoffs nur um 1° differirte. — Aus *Methylchlorid* und Diphenyl erhielt Adam durch die Aluminiumchlorid-Reaction flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, deren Trennung Ihm noch nicht gelang.

H. E. Armstrong<sup>3)</sup> gab eine summarische Uebersicht der Untersuchungen, welche Er, in Fortsetzung Seiner früheren Arbeiten<sup>4)</sup>, über die bei der Bildung von *Naphtalinderivaten* zu beobachtenden *Substitutionsregelmäßigkeiten* gemeinschaftlich mit F. W. Streatfeild, S. Williamson und W. P. Wynne ausgeführt hatte. Es wird genügen, auf die bezüglichen, ausführlicheren Einzelpublicationen zu verweisen, welche in einem anderen Capitel<sup>5)</sup> dieses Jahresberichtes behandelt sind.

E. Bamberger und M. Philip<sup>6)</sup> untersuchten die Oxydationsproducte des *Pyrens*,  $C_{16}H_{10}$ . Bezüglich des *Pyrenchinons*,  $C_{16}H_8O_2$ <sup>7)</sup>, wurde zunächst festgestellt, daß dasselbe kein o- resp.  $\alpha$ -Diketon sein könne, da es weder ein Chinoxalinderivat<sup>8)</sup> noch die von Bamberger<sup>9)</sup> aufgefundene Farbreaction gab. In dem zuerst von Hintz<sup>10)</sup> bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäure neben dem Pyrenchinon beobachteten, in Soda löslichen Körper  $C_{15}H_6O_4$ , welchen dann auch Gold-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 415; f. 1876, 417. — <sup>2)</sup> JB. f. 1874, 449. Die Siedetemperatur wird dort allerdings höher angegeben. — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 326 (Vortrag auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Birmingham 1886). — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1882, 429. — <sup>5)</sup> Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 1427. Als Mitarbeiter Bamberger's fungirte anfangs J. Kranzfeld. — <sup>7)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 1013. — <sup>8)</sup> Vgl. Körner, JB. f. 1884, 688; Hinsberg, daselbst 1883; auch JB. f. 1885, 1955. — <sup>9)</sup> Daselbst 1958. — <sup>10)</sup> Inauguraldissertation, Straßburg 1878; vgl. JB. f. 1877, 390.

schmiedt<sup>1)</sup> in Händen hatte, wurde das *Anhydrid* einer neuen zweibasischen Säure, der *Pyrensäure*,  $C_{15}H_8O_5$ , erkannt. Dasselbe entsteht nämlich aus letzterer äusserst leicht, nicht nur beim Erhitzen auf  $120^\circ$ , sondern auch schon beim Umkrystallisiren aus Eisessig, wobei es in kurzen, glasglänzenden, gelben Prismen erhalten wird. Die Pyrensäure bildet, aus ihren Salzen gefällt, goldgelb flimmernde Blättchen; ihre Dibasicität wurde durch Analysen des *Baryum-* und des *Silbersalzes* festgestellt. Ebenso leicht wie das Anhydrid, lieferte sie auch ein *Imid*,  $C_{15}H_7O_3N = C_{13}H_6O(CO)_2NH$ , welches sich aus der Lösung der Säure in Ammoniak nach kurzer Zeit schon in der Kälte, sofort aber beim Erwärmen, in messinggelben Flittern abschied. Die Pyrensäure mußte demnach als eine o-Dicarbonsäure angesprochen werden<sup>2)</sup>. Das in ihrem Molekül enthaltene fünfte Sauerstoffatom erwies sich ferner als das eines Carbonyls, da durch Wechselwirkung der neutralen Alkalisalzlösung mit chlorwasserstoffsauerm *Phenylhydrazin* und *Hydroxylamin* schön krystallisirte, farbige *Niederschläge* erfolgten. Um über die Stellung der Carbonylgruppe einen näheren Aufschluß zu erlangen, wandten Bamberger und Philip die von Homolka<sup>3)</sup> als für  $\alpha$ -Ketonsäuren charakteristisch angegebenen Reactionen auf die Pyrensäure an; die nur schwach auftretende Kohlensäureentwicklung sprach indessen nicht dafür, daß das Carbonyl mit einer der Carboxylgruppen unmittelbar verbunden sei.

Dieselben<sup>4)</sup> fanden dann bei der näheren Untersuchung der aus *Pyrensäure*,  $C_{15}H_8O(COOH)_2$ , mit Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung (s. oben), daß deren Zusammensetzung ebenfalls mit der Annahme einer  $\alpha$ -Stellung für das Carbonyl unvereinbar sei. In letzterem Falle hätte nämlich den Forschungsergebnissen von Roser<sup>5)</sup> und Liebermann<sup>6)</sup> zufolge eine

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1013. — <sup>2)</sup> In Verfolg Ihrer interessanten Untersuchungen haben die Autoren mittlerweile Ihre Auffassung der Pyrensäure dahin modificirt, daß dieselbe ein sogenanntes „*Peri-*“ (d. i.  $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$ -) Derivat des Naphtalins sei. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1322. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1995. — <sup>5)</sup> JB. 1885, 1448. — <sup>6)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. Bamberger citirt übrigens nicht die richtige Abhandlung von Liebermann.

weitere Condensation mit dem zweiten (o-) Carboxyl stattfinden müssen. Die *Pyrenphenylhydrazinsäure* besaß aber die der Formel  $C_{13}H_6[C=N_2HC_6H_5,(COOH)_2] \cdot 2H_2O$  entsprechende Constitution, und ihr *Baryumsalz* war  $C_{13}H_6[C=N_2HC_6H_5,(COO)_2Ba]$ . Bei der Destillation mit Calciumhydroxyd gab die Pyrensäure ferner einen Körper  $C_{13}H_8O$ , welcher sich nicht wie ein Aldehyd, wohl aber wie ein Keton verhielt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete dieses *Pyrenketon* atlasglänzende, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt  $142^\circ$ . Es lieferte ein *Phenylhydrazid*, eine schön krystallisirte *Natriumdisulfitverbindung* und ein farbloses Reductionsproduct, welches zweifelsohne den correspondirenden, secundären *Alkohol*,  $C_{13}H_{10}O$ , vorstellte <sup>1)</sup>. — Durch Kaliumpermanganat in kalter, ziemlich verdünnter Lösung wurde die Pyrensäure weiter zu einer in farblosen, glitzernden Nadelchen sich abscheidenden *Naphtalintetracarbonsäure*,  $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(COOH)_4$ , oxydirt. Die vierbasische Natur dieser Säure ergab sich aus der Zusammensetzung des *Silber-* und des *Baryumsalzes*:  $C_{14}H_4O_8Ag_4$  und  $C_{14}H_4O_8Ba_2$ . Beim Erhitzen mit Kalk destillirte Naphtalin über. Die Säure ist übrigens jedenfalls auch in dem mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsproducte des Pyrens vorhanden, da der in Soda lösliche Antheil desselben gleichfalls Naphtalin abspaltete.

Dieselben <sup>2)</sup> berichteten in einer dritten Mittheilung über die Oxydationsproducte des *Pyrens* zunächst Weiteres über diese *Naphtalintetracarbonsäure*. Das Verhalten derselben führte Sie zu dem Schlusse, daß nicht nur die beiden schon in der Pyrensäure enthaltenen, sondern auch die beiden neu entstandenen Carboxylgruppen in der Orthostellung zu einander befindlich seien <sup>3)</sup>. Ausnehmend leicht bildeten sich nämlich das *Dianhydrid* und das *Diimid*: ersteres,  $C_{10}H_4[(CO)_2O]_2$ , bei langsamem Erhitzen der Säure auf  $150$  bis  $170^\circ$ , beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht  $1,43$  auf  $150^\circ$  oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig, aus welchem es in weissen, glänzenden,

---

<sup>1)</sup> Einige dieser Angaben finden sich erst in der dritten Mittheilung über das Pyren. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3036. — <sup>3)</sup> Vgl. die Bemerkung bezüglich der Pyrensäure auf voriger Seite.

erst über 300° sublimirenden Nadeln krystallisirte; letzteres,  $C_{10}H_4[(CO)_2NH]_2$ , beim Auflösen des Dianhydrids in Ammoniak, woraus es sich dann in Gestalt flimmernder Blättchen abschied, welche sich unter dem Mikroskop aus Nadelchen und Prismen zusammengesetzt zeigten und, über 270° erhitzt, ein Sublimat gelblicher, glänzender Nadeln lieferten. Das *Diimid* gab eine *Natriumverbindung* in citronengelben Nadelchen, aus welcher es indessen durch Einwirkung der Kohlensäure, ja schon des Wassers, leicht regenerirt wurde. Bei rascherem Erhitzen auf 200 bis 250° entstand aus der Naphtalintetracarbonsäure neben dem Dianhydrid durch Abspaltung von Kohlensäure auch ein carboxylärmeres Product, aus welchem jedoch wegen Mangels an Material eine bestimmte Säure noch nicht isolirt werden konnte. Es wurde ferner versucht, durch weitere Oxydation zu einer Carbonsäure des Benzols zu gelangen, indessen konnte eine solche und damit ein weiterer Einblick in die Constitution der Naphtalintetracarbonsäure nicht erhalten werden. Ausser dieser letzteren entstand übrigens bei der Oxydation der Pyrensäure ein in orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 191° krystallisirendes *Nebenproduct*, welches dem  $\alpha$ -Oxynaphtochinon sehr ähnelte, ohne doch damit identisch zu sein. — Aus dem Pyrenketon<sup>1)</sup> erhielten Bamberger und Philip durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium, wie das der Analogie nach vorauszusehen war, eine Dicarbonsäure des Naphtalins,  $C_{10}H_6(COOH)_2$ , welche sich durch den bei 265° liegenden Schmelzpunkt (ihres *Anhydrids*), das charakteristische *Imid*, sowie die Zusammensetzung des *Baryumsalzes*,  $C_{10}H_6(COO)_2Ba \cdot H_2O$ , als die von Behr und van Dorp<sup>2)</sup> aus Acenaphten gewonnene *Naphtalsäure* erwies. Die Constitution dieser Säure ist noch aufzuklären.

---

<sup>1)</sup> Siehe das vorhergehende Referat. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 630. Vgl. auch Terrisse, JB. f. 1885, 1287.

**Halogenverbindungen der Fettreihe.**

J. Remsen und H. W. Hillyer<sup>1)</sup> untersuchten die relative Beständigkeit von *Alkylbromiden*, und zwar *Aethylbromid*, *Normal- und Isopropylbromid*, (*Iso-?*) *Butylbromid* und gewöhnlichem, bei 119° siedendem *Amylbromid*, indem Sie denjenigen Bruchtheil des Halogens, welcher bei einer Reihe von Reactionen aus äquivalenten Mengen der in Alkohol gelösten Bromide unter gleichen Bedingungen abgespalten wurde, mittelst Silbernitrats titrimetrisch bestimmten. Das Verhalten der Alkylbromide gegenüber nasgirendem Wasserstoff war ein verschiedenes, je nachdem derselbe in saurer Lösung — bei einer Versuchsreihe aus Schwefelsäure durch reines Zink, bei einer anderen aus Essigsäure durch mit Kobalt überzogenes Zink entwickelt — oder in alkalischer Lösung — in diesem Falle mittelst derselben Metallcombination und alkoholischen Natrons bereitet — einwirkte. In der sauren Lösung zeigte sich die Stabilität der primären Bromide mit steigendem Molekulargewicht abnehmend, die des secundären Propylbromids aber als die geringste von Allen. In der alkalischen Lösung sank die Beständigkeit zunächst ebenfalls ein wenig von der Aethyl- zu der normalen Propylverbindung, stieg dann jedoch beim Butylbromid stark an, um beim Amylderivat wieder abzunehmen; beim Isopropylbromid war sie unter diesen Umständen viel größer als bei dem Isomeren normaler Structur, etwa von gleich hohem Grade wie beim Butylbromid. In der zuletzt angeführten Versuchsreihe handelte es sich aber nicht mehr um eine einfache Reaction, weil zu der zersetzenden Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs diejenige des alkoholischen Natrons sich addirte. Diese letztere wurde daher ihren quantitativen Beziehungen nach gesondert festgestellt. Dabei zeigte sich die Beständigkeit der primären Bromide vom Aethyl zum Butyl anwachsend, beim Amyl wieder etwas geringer; das Isopropylbromid war auch hier stabiler als das Normalpropylbromid<sup>2)</sup>. Ebenso war das Verhältniß der

---

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 251. — <sup>2)</sup> Die vorliegende Abhandlung würde durch Anwendung graphischer Darstellung zweifelsohne an Uebersichtlichkeit der Resultate sehr gewonnen haben. (C. L.)



beiden Propylverbindungen gegenüber dem Ammoniak, während gegen Silbernitrat und -acetat das primäre Bromid viel resistenter war als das secundäre. — Arbeiten ähnlichen Inhalts liegen von Jackson<sup>1)</sup> und Wislicenus<sup>2)</sup> vor.

R. Meyer<sup>3)</sup> fand, daß *Isopropyljodid* und *Brom* sich ziemlich glatt in *Isopropylbromid* und freies *Jod* umsetzen, wenn die Reaction durch Abkühlung gemässigt und das 1½fache der theoretisch erforderlichen Menge Brom genommen wird. Er erhielt derart 78,8 resp. 71,9 Proc. der berechneten Ausbeute an zwischen 58 und 63°, resp. 58 und 60° überdestillirendem Isopropylbromid<sup>4)</sup>. Aehnlich wie das höhere Homologe verhielten sich auch *Aethyl-* und *Methyljodid* gegen Brom. Daß freies *Chlor* aus dem *Isopropyljodid* das Jod verdrängt, ist bereits durch Linnemann<sup>5)</sup> und Berthelot<sup>6)</sup> bekannt, bei deren Versuchen das erstere im Ueberschuß angewandt, indessen gleichzeitig Wasserstoff substituierend einwirkte. Um daher auf analogem Wege auch *Isopropylchlorid* zu gewinnen, brachte Meyer auf 1 Mol. des Jodids nur 1 Atom Chlor in Reaction, welches Er zu dem Zweck aus Salzsäure durch eine abgewogene Quantität Kaliumdichromats entwickelte. Aber auch so bildete sich ein Gemisch verschieden hoch chlorirter Körper, in dessen niedrigst siedender Fraction die Gegenwart der gesuchten Verbindung allerdings wahrscheinlich war. — *Isopropylbromid* wurde durch *Chlor* in der Kälte gar nicht angegriffen<sup>7)</sup>, eine Erscheinung, welche nicht nur gegenüber den vorstehend mitgetheilten Reactionen auffallend, sondern auch gerade ihres negativen Charakters wegen in theoretischer Beziehung sehr interessant ist; auf den Berthelot'schen Principien<sup>8)</sup> fußend, hätte man nämlich aus thermochemischen Bestimmungen von Thomsen<sup>9)</sup> auf eine stattfindende Umsetzung schließen dürfen. Für die Verdrängung von Brom in organischen Verbindungen durch

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 390; f. 1880, 482; f. 1881, 396. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 370. —

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 104. — <sup>4)</sup> Diese Umsetzung ist bereits von Linnemann beobachtet; vgl. JB. f. 1865, 489. — <sup>5)</sup> Siehe die vorstehende Note. — <sup>6)</sup> JB. f. 1870, 476. — <sup>7)</sup> Vgl. auch Willgerodt, diesen JB.: S. 635. — <sup>8)</sup> Vgl. JB. f. 1880, 83. — <sup>9)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 181.

freies Chlor ist überhaupt nur ein von Bourgoin<sup>1)</sup> beobachteter Fall als Beispiel anzuführen<sup>2)</sup>.

Nach G. André<sup>3)</sup> wird *Methylenchlorür* durch Wasser bei längerem Erhitzen auf 180° unter Bildung von Chlorwasserstoff, Methylchlorid, Ameisensäure und Kohlenoxyd zersetzt, welches letztere indessen erst durch weitere Spaltung aus der Ameisensäure hervorgeht. Gleichzeitig tritt auch etwas bräunliche Färbung auf. Die Menge der entstandenen Salzsäure entsprach der Zersetzungsgleichung:  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>4)</sup>. Bei 200° bewirkte das Wasser eine fernere partielle Zerlegung des Methylchlorids in Salzsäure und Methylalkohol<sup>5)</sup>. — Durch wässriges Ammoniak wurde das Methylenchlorid schon bei 140° angegriffen; doch verlief die Umsetzung auch hier zunächst nach der obigen Gleichung; aus dem Methylchlorid wurde aber weiterhin Methylamin gebildet.

Derselbe<sup>6)</sup> fand, daß bei sechsstündigem Erhitzen von *Chloroform* mit wässrigem Ammoniak auf 200 bis 225° Ameisensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Molekülen (resp. Ameisensäure und Salzsäure im Verhältniß von 1:6 Mol.) gebildet wurden, die Zersetzung also durch die Gleichung  $2\text{CHCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (+ 7\text{NH}_3) = \text{CH}_2\text{O}_2(. \text{NH}_3) + \text{CO} + 6\text{HCl}(.6\text{NH}_3)$  ausgedrückt werden könne. Bei einer Temperatur von nur 180° blieb ein Theil des Chloroforms unangegriffen. Cyanammonium wurde aus demselben durch wässriges Ammoniak, wie dies schon Heintz<sup>7)</sup> gefunden hatte, nicht erzeugt. Auch durch längeres Erhitzen mit dem 10fachen Volumen Wasser auf 225° wurde das Chloroform in Salzsäure, Ameisensäure und aus dieser abgespaltenes Kohlenoxyd zersetzt, wobei aber die relative Menge des letzteren auf

---

1) JB. f. 1874, 320. — 2) Meyer weist bei dieser Gelegenheit noch auf bezügliche Arbeiten von Lescoeur (JB. f. 1878, 412), Lössner (JB. f. 1876, 304) und Henry (JB. f. 1884, 570) hin. — 3) Compt. rend. 102, 1474. — 4) Eine nähere Interpretation dieser Gleichung gab André nicht. Scheinbar verhält es sich nach derselben so, als ob das Methylenchlorür sich zunächst in Chloroform (siehe das folgende Referat) und Methylchlorid gespalten habe. Indessen sollte man die primäre Bildung von Formylaldehyd erwarten. (C. L.) — 5) Vgl. Niederist, JB. f. 1877, 397. — 6) Compt. rend. 102, 553. — 7) JB. f. 1856, 558.

Kosten der Ameisensäure bedeutend vergrößert war. — Besondere, im Anschluß hieran, sowie an bezügliche Untersuchungen von Berthelot<sup>1)</sup> und Riban<sup>2)</sup> ausgeführte Versuche zeigten dem entsprechend, daß die Zerlegung der *Ameisensäure* in wässriger Lösung bei 225° durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werde. Bei Abwesenheit dieser letzteren bildeten sich übrigens neben dem Kohlenoxyd auch Spuren von Kohlensäure. Die Zersetzung des Ammoniumformiats schien andererseits durch die Gegenwart überschüssigen Ammoniaks verlangsamt zu werden<sup>3)</sup>.

W. Ramsay und S. Young<sup>4)</sup> machten die Zersetzung des *Chloroforms* durch Hitze zum Gegenstand erneuter Untersuchung. Sie fanden, daß beim Durchleiten des Dampfes durch ein auf dunkle Rothgluth gebrachtes und mit Asbest gefülltes Rohr außer dem von Basset<sup>5)</sup> erhaltenen *Hexachlorbenzol*, welches schwer flüchtige Nadeln bildet, auch das leichter flüchtige, in Platten krystallisirende *Hexachloräthan* entstand, sowie eine geringe Menge des flüssigen *Tetrachloräthylens*. Wahrscheinlich hatte Basset eine höhere Temperatur angewandt.

A. Colson und H. Gautier<sup>6)</sup> wandten Ihre, bis dahin vorwiegend an aromatischen Kohlenwasserstoffen erprobte Chlorirungsmethode<sup>7)</sup> auch auf das *Aethylenchlorür* an. Sie erhitzten letzteres mit einer für die Einführung von zwei weiteren Chloratomen berechneten Menge Fünffachchlorphosphors zehn Stunden lang auf 190°. Nach Entfernung des gebildeten Phosphortrichlorids wurde das Reactionsproduct durch Fractionirung in einen von 121 bis 133° und einen anderen von 133 bis 146° überdestillirenden Antheil geschieden. Der erstere bestand im Wesentlichen aus *Trichloräthan*,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ , mit dessen theoretischem Chlorgehalt von 80,6 Proc. der gefundene, 79,9 Proc., genügend übereinstimmte. Die zweite, reichlichere Fraction war hauptsächlich

---

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1856, 483. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 665. — <sup>3)</sup> Diese Beobachtung wurde in der vorstehend besprochenen Abhandlung mitgetheilt. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 5, 232. — <sup>5)</sup> JB. f. 1867, 608. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 102, 1076. Zweiter Theil einer Abhandlung über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid; vgl. im Uebrigen Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — <sup>7)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 582.

aus Tetrachloräthan zusammengesetzt, für welches sich 88,0 Proc. Chlor berechnen, während die Analyse 86,01 Proc. ergab. Aus der Siedetemperatur, welche durch die vorhandene Beimengung von niedrigerer Chlorirungsstufe offenbar herabgedrückt ist, schliessen die Autoren, daß hier das *symmetrische Tetrachloräthan*,  $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ , vorliege<sup>1)</sup>, da der Siedepunkt des unsymmetrischen, wie auch derjenige des Trichloräthans nahe bei 123° liege<sup>2)</sup>. Das Tetrachloräthan wurde durch Wasser bei 100° nicht, wohl aber bei 175° angegriffen.

Die Arbeit von A. Sabanejew<sup>3)</sup> über das *Monobromacetylen* und dessen Polymerisation zu symmetrischem *Tribrombenzol* ist bereits mitgetheilt<sup>4)</sup>.

#### Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

Bezüglich einer Notiz von J. Meunier<sup>5)</sup> über das *zweite* ( $\beta$ -) *Benzolhexachlorid* ist, soweit das darin mitgetheilte That-sachenmaterial in Betracht kommt, auf die frühere Besprechung<sup>6)</sup> zu verweisen. Nachgetragen sei jedoch aus der vorliegenden Veröffentlichung, in welcher Meunier sich des Weiteren gegen Schüpphaus<sup>7)</sup> wendet, daß die Spaltung der in Rede stehenden Verbindung in Salzsäure und Trichlorbenzol gegen eine von letzterem Chemiker geäußerte Ansicht spricht, wonach dieselbe möglicherweise als *Diphenyldodekachlorid*<sup>8)</sup> aufzufassen sei.

<sup>1)</sup> Dasselbe siedet nach Berthelot und Jungfleisch (JB. f. 1869, 385), sowie Paternò und Pisati (JB. f. 1871, 508) bei 147°. — <sup>2)</sup> Nach den Angaben von Kanonnikow (Dissertation, Kasan 1880, citirt nach Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., 1. Bd., S. 173 und 174; vgl. auch JB. f. 1881, 313) und Städel (JB. f. 1882, 46) siedet das *unsymmetrische Tetrachloräthan* indessen höher, bei 129,5 bis 130,5° — nach älteren Angaben sogar bei 135 bis 138,6°; das *Trichloräthan*,  $\text{CH}_2\text{Cl—CHCl}_2$ , nach Pierre (JB. f. 1851, 49), Kanonnikow (siehe oben), Städel (siehe oben) und R. Schiff (vgl. Dessen im JB. f. 1883, 63 besprochene Abhandlung) umgekehrt niedriger, bei 113,5 bis 115°. Vgl. auch Sabanejew, JB. f. 1883, 129. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 722. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 290. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 730. — <sup>7)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 575. — <sup>8)</sup> Unter dieser Bezeichnung ist die Verbindung von Söffing (daselbst 463) krystallographisch beschrieben worden.

F. Fittica<sup>1)</sup> berichtete, in Fortsetzung Seiner, die Isomerie der Benzolderivate betreffenden Arbeiten<sup>2)</sup>, über ein *zweites Monobrombenzol*, welches Er in folgender Weise erhielt. Zu einem abgekühlten Gemisch von 80 g Benzol und 50 g Alkohol, welchem 13 g amorpher Phosphor zugesetzt waren, wurden mittelst eines trichterförmig erweiterten Haarröhrchens 160 g Brom fließen gelassen und das Product zuerst in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, sodann in Wasser gegossen, das hierin untersinkende Oel getrocknet und filtrirt. Bei der Destillation desselben ging, ohne daß vorher Bromäthyl aufgetreten wäre, wesentlich ein zwischen 66 und 70° (68°) siedendes Oel über, welches eine Molekülverbindung: *Monobrombenzol-Benzol*, der Zusammensetzung  $(C_6H_5Br)_2 \cdot C_6H_6$ , darstellte. Diese complexe Verbindung spaltete sich bei weiterem Rectificiren in das neue *Monobrombenzol* und die einfachere, beständigere *Molekülverbindung*  $C_6H_5Br \cdot C_6H_6$ . Letztere siedete bei 74 bis 76°, das allerdings noch nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhaltene Monobrombenzol nach wiederholter Fractionirung bei 62 bis 64°, also ungefähr 90° niedriger als das gewöhnliche Brombenzol. — Gegenüber Hand<sup>3)</sup> hält Fittica ferner an der Existenz Seines *vierten Monobromphenols*<sup>4)</sup> fest. Er betonte einerseits, daß die Nichtkrystallisirbarkeit Seiner Verbindung nicht etwa durch einen geringen Wassergehalt verursacht sein könne, da dieselbe durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet worden sei; andererseits, daß Hand den neuen Körper überhaupt gar nicht, oder wenigstens nur im Gemisch mit p-Bromphenol, erhalten haben könne, da Derselbe das Brom nicht durch das vorgeschriebene Capillarrohr eingeführt und deshalb eine locale Temperaturerhöhung nicht vermieden habe; der Umstand, daß, im Gegensatz zu Seinen Beobachtungen, der genannte Chemiker aus dem Reactionsproducte gröfsere Mengen von Bromäthyl habe abdestilliren können, beweise deutlich, daß diese, in jedem Falle zunächst entstandene Verbindung bei Dessen Versuchen gar nicht weiter reagirt habe, während

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2632. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 898. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB.: Phenole. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 898; f. 1884, 966; f. 1885, 1234.

gerade durch deren bromirende Einwirkung auf das Phenol die Bildung des neuen Körpers bedingt werde.

F. Blau<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Zersetzung der *Brombenzole* durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung. — *Monobrombenzol* wurde mit einer äquivalenten Menge von diesem Reagens 24 Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt und lieferte dabei außer etwas *Benzol*, sowie einem anderen, hochsiedenden Nebenproduct, in welchem wahrscheinlich *Diphenyläther* (Siedepunkt 252 bis 253°) enthalten war, ungefähr gleich viel *Anisol* und *Phenol*; das Anisol konnte allerdings vom unangegriffenen Brombenzol, welches etwa 40 Proc. der angewandten Substanz ausmachte, wegen des nahen Zusammenfallens der Siedepunkte nicht getrennt werden. Eine völlige Umsetzung des Brombenzols war nicht zu erreichen. — *p-Dibrombenzol* wurde 5mal 24 Stunden der Einwirkung der Natriummethylatlösung bei 150° ausgesetzt. Aus dem Reactionsproduct ließen sich gewinnen: einerseits ein bei 210 bis 212° übergehendes Gemisch von 93 Proc. *Monobromanisol* (Siedepunkt 223°) mit 7 Proc. *Hydrochinondimethyläther* (Siedepunkt 205°); andererseits *p-Monobromphenol*, und zwar letzteres in überwiegender Quantität. Nachdem diese Verbindungen mit Wasserdampf abdestillirt waren — erstere aus alkalischer, letztere aus saurer Lösung — blieb eine dickflüssige, schwarzbraune Masse zurück, aus welcher Hydrochinon oder dessen Monomethyläther abzuscheiden, ohne Erfolg versucht wurde. — Endlich wurde noch symmetrisches *Tribrombenzol* mit etwas mehr als 3 Mol. Natriummethylat während zwei bis drei Tagen auf 120 bis 130° erhitzt; die Umsetzung war eine vollständige und ergab als Hauptproduct ein neues *Dibromphenol*,  $C_6H_3(OH_{[1]}, Br_{[2, 5]})$ , vom Schmelzpunkt 75 bis 76,5°, welches durch die Kalischmelze in Phloroglucin überging. Auch eine geringe Menge des entsprechenden *Dibromanisols*,  $C_6H_3 Br_2(OCH_3)$ , wurde in nadelförmigen Prismen erhalten, welche bei 37 bis 38° schmolzen. Daneben resultirende, rhombische Tafeln von einem zwischen 32 und 42° wechselnden Schmelzpunkt schienen durch

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 621.

Zusammenkrystallisiren dieses Dibromanisols mit *Monobrom-resorcindimethyläther* oder *Phloroglucintrimethyläther* gebildet zu sein, doch liefs sich ihre Natur nicht definitiv ermitteln. Um eine bessere Ausbeute an diesen Methyläthern zu erzielen, wurde in einem anderen Versuche mit Tribrombenzol der zur Bereitung des Natriummethylats dienende Methylalkohol durch wiederholte Destillation über Natrium vollständig wasserfrei gemacht und ferner die Temperatur auf 150° gesteigert; nach 14 stündiger Einwirkung resultirte aber auch unter diesen Bedingungen als Hauptproduct wieder Dibromphenol; an Stelle der rhombischen Tafeln traten sechseitige, erst bei 55 bis 59° schmelzende Platten auf, deren Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte.

G. Goldschmiedt<sup>1)</sup> studirte das Verhalten mehrfach *gebromter Benzole* in siedender, absolut ätherischer Lösung gegen Natrium. — Zunächst wurde *p-Dibrombenzol*, welches in derselben Richtung schon von Riese<sup>2)</sup> untersucht war, dieser Reaction unterworfen. Nach etwa drei Tagen schien letztere beendet. Aus dem abgegossenen Aether liefsen sich durch Destillation etwas Benzol, dann *Diphenyl*, *p-Diphenylbenzol*<sup>3)</sup> und ein erst über 285° schmelzender Kohlenwasserstoff gewinnen, während amorphe, bromhaltige Körper als undestillirbarer Rückstand verblieben. Das *Hauptproduct* der Reaction war aber in Aether unlöslich; es wurde mit Benzol aufgenommen und daraus durch Alkohol als amorphes, hellgelbes Pulver gefällt (*Dibromoctophenyl*), welches<sup>4)</sup> der Formel  $C_{48}H_{32}Br_2 = C_6H_4Br - (C_6H_4)_6 - C_6H_4Br$  entsprach. Man kann diesen Körper daher sich vorstellen als aufgebaut aus acht an einander geketteten Benzolringen, von welchen die beiden endständigen noch je ein Bromatom enthalten. Die Verbindung begann um 220° zu sintern, nahm dann eine dunklere Färbung an und war bei 265° ganz in den flüssigen Zustand übergegangen. Nach 130 stündiger Einwirkung des Natriums auf *p-Dibrombenzol* resultirte an Stelle dieser *Verbindung* eine noch complicirter

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 40; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 93, 188. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1869, 388; f. 1870, 559; f. 1872, 360. — <sup>3)</sup> Vgl. Schmidt und Schultz, JB. f. 1880, 457. — <sup>4)</sup> Einen Namen für dasselbe, sowie die gleich zu erwähnenden analogen Verbindungen hat der Autor nicht vorgeschlagen.



zusammengesetzte:  $C_{78}H_{52}Br_2 = C_6H_4Br - (C_6H_4)_{11} - C_6H_4Br$ , welche in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der vorigen gleich, aber erst von 245 bis 300° sich verflüssigte. — Mit *m*-Dibrombenzol nahm die Reaction einen ganz analogen Verlauf. Der Aether hatte *Diphenyl*, ferner ein schweres, aromatisch riechendes Oel und nicht destillirbare, amorphe, bromhaltige Körper aufgenommen, welche letztere wahrscheinlich den oben beschriebenen ähnlich, doch einfacher constituirt waren; als nicht in Aether, dagegen in Benzol lösliches und daraus durch Alkohol fällbares *Condensationsproduct* resultirte auch hier ein gelbes Pulver, welches, je nachdem das Natrium zwei Tage hindurch oder noch längere Zeit eingewirkt hatte, wieder die Zusammensetzung  $C_{48}H_{32}Br_2$  oder  $C_{78}H_{52}Br_2$  zeigte und im ersteren Falle zwischen 160 und 220°, im letzteren zwischen 200 und 250° nach und nach sich verflüssigte. — Symmetrisches *Tribrombenzol* in ätherischer Lösung endlich wurde von Natrium gar nicht angegriffen.

E. Werner<sup>1)</sup> stellte *Bromsubstitutionsderivate* einerseits aus *m*-Kresol und *m*-Oxybenzoësäure, andererseits aus *o*- und *p*-Kresol, sowie *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd durch Behandeln mit Bromwasser dar und fand, daß, den bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten der aromatischen Verbindungen entsprechend, die Metaderivate dabei drei, die Ortho- und Paraderivate aber nur zwei Bromatome in den Benzolkern aufnehmen können. — Das *Tribrom-m-kresol*,  $C_6H(OH_{[1]}, CH_3_{[3]}, Br_3_{[2,4,6]})$ , krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 81 bis 82°. Mit überschüssigem Brom gab das *m*-Kresol *Tribrom-m-kresolbrom*,  $C_6HBr_3(CH_3)OBr$ , einen gelben Niederschlag, welcher durch Jodkalium unter Jodausscheidung zersetzt wurde<sup>2)</sup>. *Tribrom-m-oxybenzoësäure*,  $C_6H(OH_{[1]}, COOH_{[3]}, Br_3_{[2,4,6]})$ , schied sich aus der wässerigen Lösung in farblosen, bei 146 bis 147° schmelzenden Nadelchen aus. — *Dibromsalicylaldehyd*<sup>3)</sup>,  $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[2]}, Br_2_{[4,6]})$ , wurde aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten; *Dibrom-p-oxybenzaldehyd*,  $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[4]}, Br_2_{[2,6]})$ , aus Benzin

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 275. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1234. — <sup>3)</sup> Vgl. Heerleim, J. pr. Chem. 32 (1844), 67; Berzelius' JB. 25, 486.

in farblosen Schuppen, welche bei  $181^{\circ}$  schmolzen. *Dibrom-o-kresol*,  $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_3_{[2]}, Br_2_{[4,6]})$ , ergab aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt  $56$  bis  $57^{\circ}$ ; *Dibrom-p-kresol* <sup>1)</sup>,  $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_3_{[4]}, Br_2_{[2,6]})$ , farblose, bei  $48$  bis  $49^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Bei Anwendung von 3 Mol. Brom wurde aus dem p-Kresol ein als *Dibrom-p-kresolbrom* <sup>2)</sup>,  $C_6H_2Br_2(CH_3)OBr$ , angesprochener Körper erzeugt. Durch einen weiteren Ueberschuß des Halogens entstand *Tribromphenolbrom* <sup>3)</sup>, welches auch das Endproduct der Bromirung des p-Oxybenzaldehyds, sowie der beiden Orthoverbindungen darstellte. — Folgende *thermochemische Daten* wurden ferner mitgetheilt:

### I. Neutralisationswärme von

#### *Tribrom-m-oxybenzoësäure*

$C_7H_3Br_3O_3$ (in 49 l) +	$\frac{Na_2O}{2}$ (in 6 l) bei $17^{\circ}$ (Carboxyl)	+ 15,131 cal.
	+ 2tes $\frac{Na_2O}{2}$ " " (Phenolgruppe)	+ 12,778 cal.
<i>m-Oxybenzoësäure</i> <sup>4)</sup> . . . . .	(Carboxyl)	+ 12,987 cal.
	(Phenolgruppe)	+ 8,363 "
<i>Phenol</i> <sup>5)</sup> . . . . .		+ 7,660 "

### II. Bildungswärme von:

		A.	B.	C.
<i>Monobromphenol</i> <sup>6)</sup> . . . aus	$C_6H_5O + Br_2$	+ 26,300 <sup>7)</sup>	+ 12,5	— 1,1
<i>Dibromphenol</i> <sup>6)</sup> . . . . "	$C_6H_5O + 2 Br_2$	+ 46,300 <sup>7)</sup>	+ 20,9	— 6,1
<i>Dibrom-o-kresol</i> . . . . "	$C_7H_8O + 2 Br_2$	+ 46,864	+ 20,3	— 6,7
<i>Dibromsalicylaldehyd</i> . . . "	$C_7H_6O_2 + 2 Br_2$	+ 46,899	+ 21,7	— 5,3
<i>Dibrom-p-oxybenzaldehyd</i> . . . "	$C_7H_6O_2 + 2 Br_2$	+ 46,799	+ 17,4	— 9,6
<i>Tribromphenol</i> . . . . .	$p-C_6H_3BrO + 2 Br_2$	+ 45,944	+ 18,8	— 9,1
<i>Tribrom-m-oxybenzoësäure</i> . . . "	$C_7H_5O_3 + 3 Br_2$	+ 60,805	+ 19,4	— 21,1
<i>Tribrom-m-kresol</i> . . . . "	$C_7H_8O + 3 Br_2$	+ 64,424	+ 29,0	— 11,5
<i>Tribromresorcin</i> <sup>8)</sup> . . . . "	$C_6H_6O_2 + 3 Br_2$	+ 64,504	+ 26,2	— 14,3
<i>Tribromorcin</i> <sup>8)</sup> . . . . .	$C_7H_8O_2 + 3 Br_2$	+ 61,888	+ 24,4	— 16,1
<i>Tribromphloroglucin</i> <sup>8)</sup> . . . "	$C_6H_6O_3 + 3 Br_2$	+ 61,817	+ 25,1	— 15,4
<i>Tribromphenol</i> <sup>6)</sup> . . . . .	$C_6H_5O + 3 Br_2$	+ 68,492	+ 31,3	— 9,2
<i>Tribromanilin</i> . . . . .	$C_6H_7N + 3 Br_2$	+ 74,833	+ 39,6	— 0,9

<sup>1)</sup> Vgl. Schall und Dralle, JB. f. 1884, 998. — <sup>2)</sup> Vgl. hierzu Baumann und Brieger, JB. f. 1879, 516. — <sup>3)</sup> Im Original als *Bromoxytribromphenol* bezeichnet. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 172. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 225. — <sup>6)</sup> Ebendasselbst und JB. f. 1885, 1235. — <sup>7)</sup> Aus den früheren Mittheilungen der Vollständigkeit wegen hier hinzugefügt. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 209.

Die Zahlen der Columnne A. beziehen sich auf die bei der Wechselwirkung der gelösten Ingredienzien direct beobachteten Werthe; diejenigen der Columnne B. sind daraus unter der Annahme der Abwesenheit von Wasser, des gasförmigen Zustandes von Brom und Bromwasserstoff berechnet; diejenigen der Columnne C. endlich unter Ausschluss der Bildungswärme des Bromwasserstoffs abgeleitet.

### III. Umwandlungswärme

beim Uebergang von *Salicylsäure* in *p-Oxybenzoësäure*; hierüber ist bereits berichtet <sup>1)</sup>.

C. Willgerodt <sup>2)</sup> beschrieb eine neue Classe aromatischer Halogenverbindungen, die *Jodidchloride*, welche aus den Jodderivaten, bei Abwesenheit von Halogenüberträgern, durch directe Addition von 2 Atomen Chlor entstehen und letzteres an dreiwertig functionirendes Jod gebunden enthalten. — *Phenyljodidchlorid*,  $C_6H_5JCl_2$ , schied sich beim Einleiten von Chlorgas in *Jodbenzol* oder dessen Mischung mit der doppelten bis vierfachen Menge Chloroform in gelben Nadeln ab, welche sich nach dem Pressen zwischen Fließpapier an freier Luft unverändert hielten — bei den Analysen wurde allerdings der Chlorgehalt etwas zu gering gefunden — im Exsiccator aber merkwürdigerweise unter Rückbildung von Jodbenzol sich zersetzten. Auch beim Erwärmen verloren sie das Chlor, langsam schon bei 80, rasch bei 115 bis 120°. In Chloroform, Benzol und Eisessig lösten sie sich namentlich beim Erwärmen leicht auf, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroläther dagegen nur wenig. Beim Erwärmen mit Alkohol trat Umsetzung in Jodbenzol und Aldehyd ein. Aus Jodmetallen schied das Phenyljodidchlorid das Jod sofort ab, ebenso aus Jodmethyl, -äthyl und -amyl; aus Brommetallen wurde das Brom in der Kälte nur langsam, aus Bromäthyl überhaupt nicht ausgetrieben <sup>3)</sup>. — *p-Monobromphenyljodidchlorid*,  $C_6H_4Br(JCl_2)$ , wurde durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von *p-Mono-*

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 210. Es wäre wohl richtiger gewesen, wenn Werner die Note am Schlusse Seiner Arbeit um eine wenig angebrachte Phrase gekürzt und dafür lieber einige Literaturnachweise gegeben hätte. (C. L.)

— <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 154. — <sup>3)</sup> Vgl. R. Meyer, S. 626.

*bromjodbenzol* <sup>1)</sup> in Chloroform erhalten; es bildete gelbe Nadeln oder Prismen, welche sich beim Erwärmen auf 115 bis 120° unter Chlorentwicklung und Schmelzung zersetzten. — *s-Tribromphenyljodidchlorid*,  $C_6H_2(JCl_{2[1]}, Br_{3[2,4,5]})$ , wurde nach derselben Methode aus *s-Tribrommonojodbenzol* <sup>1)</sup> bereitet. Gegen Alkohol, Jod- und Bromverbindungen zeigten auch diese Körper die oben beschriebenen Reactionen; in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff waren sie leicht, in Petroläther schwieriger löslich. — *p-Mononitrophenyljodidchlorid*,  $C_6H_4NO_2JCl_2$ , analog dargestellt, krystallisirte in kurzen, gelben Prismen, welche bei 150°, ohne zu schmelzen, ihr Chlor abgaben und in *p-Monojodnitrobenzol* vom Schmelzpunkt 172° übergingen. Es löste sich am besten in Chloroform und Benzol, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen, wie in Petroläther nur wenig. — *α-Monojoddinitrobenzol*,  $C_6H_3(J_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[4]})$ , nahm kein Chlor auf. — Ebenso wenig gelang die Herstellung aromatischer Jodidbromide.

Aus einer umfangreichen Abhandlung von E. Seelig <sup>2)</sup> über die durch directe Chlorirung entstehenden *Chlortoluole* ist der, *α-* und *β-Trichlortoluol*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, Cl_{3[2,4,5]})$  und  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, Cl_{3[2,3,4]})$ , betreffende Abschnitt durch frühere Mittheilung <sup>3)</sup> bereits im Wesentlichen bekannt. Nachgetragen finden sich nähere Angaben über die *Natriumsalze* der beiden *β-Trichlortoluolmonosulfosäuren*, wonach das eine in Nadeln oder Blättchen der Zusammensetzung  $2C_7H_4Cl_3SO_3Na \cdot 9H_2O$ , das andere,  $C_7H_4Cl_3SO_3Na \cdot H_2O$ , in Blättchen krystallisirte. — Die *Monochlortoluole* ließen sich, ähnlich wie die *Trichlortoluole*, durch Behandeln mit 2 Thln. concentrirter oder 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von einander trennen, welche, die Hauptmenge des *p-Monochlortoluols* unangegriffen lassend, vorwiegend nur das *o-Monochlortoluol* löste. Das *Calciumsalz* der entstandenen *o-Monochlortoluolmonosulfosäure* schied sich als blätterige Krystallisation aus; das ebenfalls Blättchen bildende *Natrium Salz* war nach der Formel  $2C_7H_6ClSO_3Na \cdot H_2O$  <sup>4)</sup> zusammengesetzt. Das daraus durch Wasserdampf abzuspaltende *o-Monochlortoluol* siedete bei 154 bis 156°. — Das

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 727. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 237, 129. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 734. — <sup>4)</sup> Vgl. Hübner und Majert, JB. f. 1873, 661.

Gemisch der *Dichlortoluole* ging, mit 5 Thln. concentrirter oder 2 Thln. rauchender Schwefelsäure erwärmt, so gut wie vollständig in Lösung über und lieferte dabei eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Dichlortoluolmonosulfosäure, von welchen allerdings die letztere etwas schwieriger zu entstehen schien<sup>1)</sup>; die Trennung dieser Säuren geschah am zweckmässigsten in Form der Calciumsalze. Die  $\alpha$ -Dichlortoluolmonosulfosäure bildete ein schwer lösliches *Calciumsalz*,  $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca \cdot H_2O$ , in Blättchen; das *Baryumsalz*,  $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba \cdot H_2O$ , und das *Natriumsalz*,  $C_7H_5Cl_2SO_3Na \cdot H_2O$ , krystallisirten gleichfalls in Blättern. Die  $\beta$ -Dichlortoluolmonosulfosäure gab ein leicht lösliches *Calciumsalz*,  $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca \cdot 3H_2O$ , in Nadeln; das *Baryumsalz*,  $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba$ , krystallisirte in ähnlicher Form mit  $4H_2O$ , manchmal auch mit  $2H_2O$ , das *Natriumsalz*,  $2C_7H_5Cl_2SO_3Na \cdot 3H_2O$ , endlich ebenfalls nadelig. Durch Wasserdampf wurde bei  $180^\circ$  aus der ersten Säure das bei  $195$  bis  $199^\circ$  siedende  $\alpha$ -Dichlortoluol, aus der zweiten das bei  $194$  bis  $198^\circ$  siedende  $\beta$ -Dichlortoluol abgespalten. Letzteres erwies sich als das bereits von Lellmann und Klotz<sup>2)</sup> dargestellte Dichlortoluol der Constitution  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Cl_2_{[2,4]})$ , indem es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure die von Denselben beschriebene, bei  $158^\circ$  schmelzende Dichlorbenzoësäure gab und sich bei der Chlorirung von o- sowohl als auch p-Chlortoluol bildete. Das  $\alpha$ -Dichlortoluol repräsentirte ein bis dahin noch nicht isolirtes Derivat und besaß die Constitution  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Cl_2_{[2,3]})$ , da es bei der Chlorirung von o-Chlortoluol entstand und bei der Oxydation eine *Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt  $166^\circ$  lieferte, welche, weil die o-allo-m<sup>3)</sup>-Dichlorbenzoësäure nach Lellmann und Klotz<sup>4)</sup> bei  $153,5^\circ$  schmilzt, die andere Orthostellung für das zweite Chloratom aber wegen der Beziehung zu den Trichlortoluolen ausgeschlossen ist — die Di-o-chlorbenzoësäure soll überdies nach Schultz<sup>5)</sup> bei  $126,5^\circ$  schmelzen — die Structur

---

<sup>1)</sup> Da die  $\alpha$ -Säure sich vom 1-2-Dichlortoluol ableitet, so scheinen allgemein die Chlortoluole mit „benachbarter“ Stellung der Substituenten leichter Sulfosäuren zu bilden. (C. L.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 732. — <sup>3)</sup> Nach der von Laubenheimer im JB. f. 1875, 302 vorgeschlagenen Nomenclatur. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 733. — <sup>5)</sup> JB. f. 1877, 730.

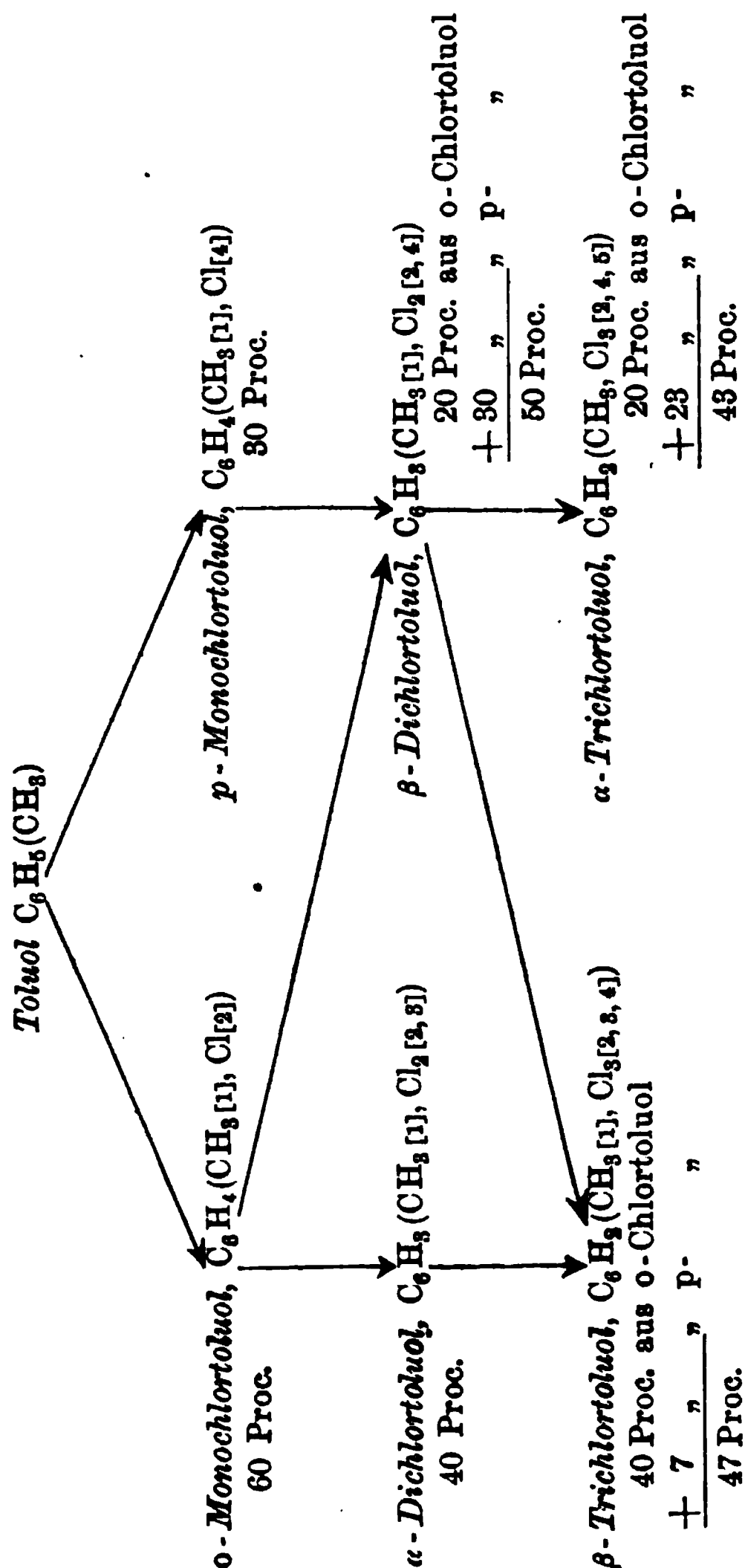
$C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[2,3]})$  besitzen muß. Durch Nitrierung und darauf folgende Amidirung wurden folgende Derivate der beiden Dichlortoluole dargestellt:  $\alpha$ -Dichlormononitrotoluol, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt  $51^\circ$ ;  $\alpha$ -Dichlortoluidin, in anscheinend nicht reinem Zustande bei  $48$  bis  $50^\circ$  schmelzend;  $\beta$ -Dichlormononitrotoluol und  $\beta$ -Dichlortoluidin, jenes aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $53^\circ$ , dieses aus demselben in Blättchen vom Schmelzpunkt  $87^\circ$  krystallisierend;  $\alpha$ -Dichlordinitrotoluol, bei  $121$  bis  $122^\circ$  schmelzende Nadeln;  $\alpha$ -Dichlortoluylendiamin, bei  $137^\circ$  schmelzende Nadeln, welche weder ein Chinon noch eine Anhydrobase lieferten und demzufolge nach der Formel  $C_6H(CH_3_{[1]}, Cl_{2[2,3]}, NH_2_{[4]}, NH_2_{[6]})$  constituiert sein mußten;  $\beta$ -Dichlordinitrotoluol, in derben Nadeln vom Schmelzpunkt  $101$  bis  $102^\circ$ ;  $\beta$ -Dichlortoluylendiamin, in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt  $110^\circ$ ; dieses gab beim Kochen mit Eisessig eine Anhydrobase in bei  $170^\circ$  schmelzenden, bräunlichen Nadelchen und war demnach  $C_6H(CH_3_{[1]}, Cl_{2[2,4]}, NH_2_{[5]}, NH_2_{[6]})$  <sup>1)</sup>. — Aus p-Chlortoluol dargestelltes  $\beta$ -Dichlortoluol wurde ferner durch Chlorirung in der Hitze in  $\beta$ -Dichlorbenzalchlorid übergeführt; letzteres destillierte zwischen  $254$  und  $264^\circ$  und lieferte bei der Zersetzung mit schwach rauchender Schwefelsäure den bei  $71^\circ$  schmelzenden und bei  $231$  bis  $235^\circ$  siedenden  $\beta$ -Dichlorbenzaldehyd. Neben diesem entstand — aus beigemengtem Dichlorbenzotrichlorid — die entsprechende, wie erwähnt, bei  $158^\circ$  schmelzende Dichlorbenzoësäure und außerdem eine andere, erst bei  $198$  bis  $200^\circ$  schmelzende Dichlorbenzoësäure, offenbar die bereits von Schultz (s. vorige Seite) aus Dichlorbenzotrichlorid erhaltene Säure der Constitution  $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[3,4]})$ . Das derselben zu Grunde liegende Dichlorbenzotrichlorid wäre nach der Ansicht von Seelig secundär aus  $\beta$ -Dichlorbenzotrichlorid entstanden zu denken <sup>2)</sup>. Aus dem genannten Aldehyd wurde endlich die  $\beta$ -Dichlorzimmtsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt  $228^\circ$  gewonnen. — Der letzte Abschnitt der Abhandlung bringt All-

<sup>1)</sup> Analytische Daten für diese Verbindungen sind nicht angeführt. —

<sup>2)</sup> Diese Erklärung der auffälligen Thatsache dürfte kaum befriedigend erscheinen. (C. L.)

gemeines über das Verhalten des Chlors gegen Toluol bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Chlorüberträgern, über den Einfluss von Feuchtigkeit in letzterem Falle — nach Versuchen von I r r g a n g — und schließt mit einer Erörterung über die genetischen Beziehungen, sowie die relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Chlorierungsstufen. In nebenstehender, hierauf bezüglicher Uebersicht sind die Procentzahlen, welche begreiflicher Weise nur Annäherungs- resp. Durchschnittswerthe repräsentiren sollen, auf rohes, als 90 procentig angenommenes Mono-, Di- und Trichlortoluol berechnet.

C. Willgerodt<sup>1)</sup> berichtete über *Chlorbromderivate* des



<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 817 (nach dem Tagebl. d. Naturf.-Versammlung zu Berlin).



*p*-Xylols, welche Er in Gemeinschaft mit Wolfien nach der von Ihm<sup>1)</sup> schon beschriebenen Methode, d. h. unter Verwendung von Eisen als Halogenüberträger, dargestellt hatte. Zunächst wurde das bei 183 bis 184° siedende *Monochlor-p-xylol*<sup>2)</sup> bereitet und dieses sodann der Bromirung unterworfen. Derart wurden erhalten: *Monochlormonobrom-p-xylol*, in Tafeln vom Schmelzpunkt 66°; *Monochlordibrom-p-xylol*, in bei 93°, und *Monochlortribrom-p-xylol*, in bei 134° schmelzenden Nadeln. Aus dem Chlormonobromderivat ließen sich weiterhin gewinnen: *Chlorbrommononitro-p-xylol*, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 99° krystallisirte und durch Zinn und Salzsäure zu einem bei 75° schmelzenden *Monochlorbrom-p-xylidin* reducirt wurde; sowie *Chlorbromdinitro-p-xylol*, dessen gut ausgebildete Krystalle erst bei 245° schmolzen. Durch Behandeln der Nitroverbindungen mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin konnte eine Elimination von Halogen nicht erreicht werden.

Die Arbeit von A. Colson und H. Gautier<sup>3)</sup> über die *Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* mittelst Phosphorpentachlorids ist der Hauptsache nach, d. h. so weit sie das Benzalchlorid, *o*- und *p*-Xylylendi- und tetrachlorid betrifft, bereits mitgetheilt worden<sup>4)</sup>. Es bleibt nur hinzuzufügen, daß aus dem *m*-Xylol zwar ebenfalls ein symmetrisches *Dichlorid*,  $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ , sich bildete, die Chlorirung der Seitenketten in diesem Kohlenwasserstoff, ebenso wie namentlich auch im *Mesitylen*, indessen doch einen weniger glatten Verlauf nahm.

Dieselben<sup>5)</sup> erhielten aus *o*-Xylol durch Erhitzen mit einem größeren Ueberschuß von Phosphorpentachlorid — 40 g auf 3,2 ccm — auf 200° im Rohr das bei 53,6° schmelzende *o*-Xylenylpentachlorid,  $C_6H_4(CHCl_2, CCl_3)$ ; ferner aus *p*-Xylol und dem genannten Chlorirungsmittel, von welchem Sie 6 bis 7 Mol. auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs anwandten, bei der nämlichen Temperatur, neben etwas Pentachlorderivat, das aber nicht isolirt

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 726. — <sup>2)</sup> Vgl. Kluge, daselbst, 900. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 6. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 582. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 689; Bull. soc. chim. [2] 45, 506.

wurde, *p*-Xylylenhexachlorid,  $C_6H_4(CCl_3)_2$ , in lanzettförmigen, zwillingsartig verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, welches durch Kochen mit Natronlauge in *Terephthalsäure* überging. Aus *m*-Xylol bildete sich zwar bei analoger Behandlung gleichfalls ein *Hexachlorderivat*, welches bei 286° überdestillirte, dasselbe enthielt aber offenbar das Chlor zum Theil im aromatischen Kern<sup>1)</sup>. — Die Chlorirung der Kohlenwasserstoffe mit Phosphorpentachlorid kann übrigens, anstatt im geschlossenen Rohr, auch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vorgenommen werden. Auf diese Art wurde wenigstens das *p*-Xylylendichlorid mit fast theoretischer Ausbeute gewonnen. — Durch längeres Kochen mit 150 bis 200 Thln. Wasser wurde das *p*-Xylylentetrachlorid in *Terephthalaldehyd* umgewandelt<sup>2)</sup>; das *o*-Xylylentetrachlorid lieferte so, wenn die resultirende, saure Lösung direct eingedampft wurde, ein Oel; wenn aber die entstandene Salzsäure vor dem Eindampfen durch titrirte Natronlauge neutralisirt war, einen festen Körper vom Schmelzpunkt 52°, welcher die Zusammensetzung des *Phtalaldehyds* besaß und mit Ammoniak eine grüne Färbung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag gab; dieselbe Reaction hat auch Hjelt<sup>3)</sup> für den von Ihm übrigens nur ölförmig erhaltenen *Phtalaldehyd* angegeben. — Das *m*-Xylylentetrachlorid,  $C_6H_4(CHCl_2)_2$ , ein gegen 273° siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1,536<sup>4)</sup>, wurde durch Kochen mit Wasser in *m*-Xylylenaldehyd<sup>5)</sup>, der ein mit Wasser mischbares Liquidum vorstellte, übergeführt. — Das *o*-Xylenylpentachlorid ergab analog *o*-Phenylenglyoxylsäure<sup>6)</sup>,  $C_6H_4(COH,COOH)$ ; dieselbe krystallisirte aus Wasser citronengelb gefärbt, besaß das specifische Gewicht 1,404 und schmolz bei 97,2°.

---

<sup>1)</sup> Vgl. die Beobachtungen von Schramm am Mesitylen, diesen Bericht, S. 643. — <sup>2)</sup> Dieses wurde schon mitgetheilt; vgl. das vorstehende Referat. — <sup>3)</sup> Dieser JB.: aromatische Alkohole (*Phtalalkohol*); vgl. auch JB. f. 1885, 742. — <sup>4)</sup> Ueber die Darstellung dieses Körpers ist nichts Näheres angegeben. — <sup>5)</sup> d. i. *Isophtalaldehyd*. — <sup>6)</sup> In Analogie mit Xylylen-glyeol (JB. f. 1885, 582) wäre diese Säure *o*-Xylylenglyoxylsäure zu nennen; sie ist identisch mit der *Phtalaldehydsäure* von Racine; vgl. diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

Dieselben<sup>1)</sup> chlorirten auch das *Durol*, indem Sie zu 5 g desselben 32 g Phosphorpentachlorid fügten und die Mischung im Rohr vier bis fünf Stunden lang auf 185 bis 195° erhitzen. Die Reaktionsmasse wurde vom Phosphortrichlorid befreit und dann unter auf 1 cm vermindertem Druck destillirt, wobei fast Alles zwischen 200 und 220° überging. Das erstarrte Destillat wurde mit Petroleumäther gewaschen. Die so erhaltene Krystallmasse, welche bei 133 bis 137° schmolz, stellte ein *Durylentetrachlorid*,  $C_{10}H_{10}Cl_4$ , wahrscheinlich  $C_6H_2(CH_2Cl)_4$ , vor. An Wasser gab dasselbe bei 175° den gesammten Chlorgehalt in Form von Chlorwasserstoff ab, indem es sich dabei in ein unlösliches Harz verwandelte. Der vom Tetrachlorid abgegossene Petroleumäther hinterließ beim Verdunsten eine zähflüssige Substanz, in der *Durenyltrichlorid* enthalten zu sein schien; dieselbe wurde durch kochendes Wasser in ein chlorfreies Oel übergeführt, welches hauptsächlich aus *Durenylglycerin* zu bestehen schien.

In einer anderen Mittheilung<sup>2)</sup> gab A. Colson an, daß das obige *Durylentetrachlorid*,  $C_{10}H_{10}Cl_4$ , bei 144° schmelze<sup>3)</sup> und das specifische Gewicht 1,479 zeige. Er beschrieb in derselben ferner zwei aus dem *Hexamethylbenzol* mittelst Phosphorpentachlorids erhaltene *Hexachloride*,  $C_{12}H_{12}Cl_6$ ; das eine schied sich beim Erkalten der Reaktionsmasse in abgeplatteten sechsseitigen Prismen aus, welche bei 269° schmolzen und zu sublimiren begannen und bei 15° das spec. Gewicht 1,609 besaßen; das andere blieb in dem Phosphortrichlorid gelöst und wurde in Krystallen vom Schmelzpunkt 147° gewonnen. Dem *ersten Chlorid* wird die Constitution  $C_6(CH_2Cl)_6$  zugeschrieben; durch kochendes, alkalisch gemachtes Wasser wurde es langsam in einen gegen 180° schmelzenden, chlorfreien Körper übergeführt, welcher durch Säuren ätherificirt wurde, in Alkohol leicht, in Aether wenig, in Wasser noch weniger löslich war, einen bitteren Geschmack besaß und von Colson als *sechsatomiger Alkohol* angesprochen wird. Das *andere Hexa-*

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1075. Erster Theil einer Abhandlung über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid; vgl. S. 628. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 197. — <sup>3)</sup> Auf die abweichende Angabe in der vorstehend besprochenen Arbeit wird kein Bezug genommen.

*chlorid* ist vielleicht  $C_6[(CH_3)_2, (CH_2Cl)_3, CCl_3]$ ; bei der Zersetzung mit alkalisirtem Wasser lieferte es eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer *Oxysäure* aufwies.

J. Schramm<sup>1)</sup> erörterte in einer vierten Mittheilung über den Einfluss des *Lichtes* bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen<sup>2)</sup> die *Bromirung von Mesitylen und Pseudocumol*. — Aus ersterem erhielt Er bei Ausschluss des Lichtes die drei im Kern bromirten Derivate: das von Fittig und Storer<sup>3)</sup> beschriebene *Monobrommesitylen*, welches bei 226,5 bis 227° siedete, in der Kältemischung erstarrte und dann bei — 1° wieder schmolz; das von Süßenguth<sup>4)</sup> erhaltene *Dibrommesitylen*, in Nadeln vom Schmelzpunkt 64°, und *Tribrommesitylen*, dessen Eigenschaften den vorhandenen Angaben<sup>5)</sup> entsprachen. Bei der Bromirung im Sonnenlicht entstand nicht das unter Mitwirkung der Wärme sich bildende Mesitylbromid, sondern, indem das Halogen zunächst wieder in den Benzolrest<sup>6)</sup>, dann erst in eine der Methylgruppen eintrat, das *Monobrommesitylbromid* der Constitution  $C_6H_2(Br_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_2Br_{[4]}, CH_3_{[6]})$ , ein nicht destillirbares und bei — 19° nicht erstarrendes Liquidum. Die Structur desselben ergab sich folgendermaßen: es wurde mittelst essigsäuren Kaliums in *Monobrommesitylacetat*, dieses durch Verseifung in *Monobrommesitylalkohol*,  $C_6H_2Br(CH_3)_2CH_2OH$ , übergeführt; letzterer lieferte sodann bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die von Schmitz<sup>7)</sup> untersuchte, bei 214° schmelzende *p-Monobrommesitylensäure*. Der Monobrommesitylalkohol krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 66,5°; bei der Destillation zersetzte er sich größtentheils unter Abspaltung von Wasser in Monobrommesitylen und *Monobrommesitylaldehyd*<sup>8)</sup>, welche Producte allerdings nicht isolirt zu sein scheinen. Das Monobrommesitylbromid lieferte, mit einem weiteren Molekül

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 212. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 727 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1867, 704. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 931. — <sup>5)</sup> JB. f. 1867, 705. — <sup>6)</sup> Vergl. die analogen Beobachtungen von Colson und Gautier (S. 641). — <sup>7)</sup> JB. f. 1878, 795. — <sup>8)</sup> Diese interessante Umsetzung würde einerseits der Umwandlung des *Glycols* in *Acetaldehyd*, andererseits der von Fileti (JB. f. 1884, 955; vgl. auch diesen JB. S. 604) beobachteten Spaltung des *Cuminäthers* in *Cymol* und *Cuminol* analog sein. (C. L.)

Brom im Sonnenlicht behandelt, *Monobrommesityldibromid*, wahrscheinlich  $C_6H_2BrCH_3(CH_2Br)_2$ , in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 122°. — *Pseudocumol* gab bei der im Dunkeln vorgenommenen Bromirung das bei 73° schmelzende *Monobrompseudocumol*,  $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_2Br)_{[2]}(CH_3)_{[4]}(Br)_{[5]}$ ; ein *Dibrompseudocumol*<sup>1)</sup> in platten, biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 61,3°, und das bei 226° schmelzende *Tribrompseudocumol*<sup>1)</sup>. Unter Einwirkung des Sonnenlichtes dagegen entstand durch Behandlung mit 1 Mol. Brom flüssiges, bei —17° nicht erstarrendes *Pseudocumylbromid*,  $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$ , welches freilich in Folge des niedrigen Sonnenstandes — der Versuch wurde zur Winterszeit ausgeführt — mit ein wenig Monobrompseudocumol gemengt erhalten wurde. Ein weiteres Brommolekül führte das Pseudocumylbromid in *Pseudocumylendibromid*,  $C_9H_{10}Br_2$ , über, welches aus Petroläther in Nadeln krystallisirte, die bei 97 bis 97,5° schmolzen und dann bei 90° wieder erstarrten. Ein drittes Molekül Brom wurde nur noch sehr langsam absorbiert und das resultirende, dickflüssige Oel nicht genauer untersucht.

G. Errera<sup>2)</sup> stellte die drei *Phenyl(normal)propylchloride* (*Monochlorpropylbenzole*) aus den entsprechenden Alkoholen dar, und zwar in erster Linie mit der Absicht, festzustellen, mit welchem derselben die von Ihm<sup>3)</sup> durch Chlorirung siedenden Propylbenzols erhaltene Verbindung identisch sei. — Das *primäre Phenylpropylchlorid*,  $C_6H_5-C_2H_4-CH_2Cl$ , wurde aus dem bei 237 bis 239° siedenden *Hydrozimmtalkohol*,  $C_6H_5-C_2H_4-CH_2OH$ <sup>4)</sup>, durch dreistündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° bereitet. Es siedete unzersetzt bei 219 bis 220°. In essigsaurer Lösung mit Silberacetat gekocht, erlitt es keine Veränderung; mit alkoholischem Kali gab es *Hydrozimmtäthyläther*,  $C_6H_5-C_2H_4-CH_2-OC_2H_5$ , der bei 220 bis 222° kochte. — Zur Gewinnung des *secundären Phenylpropylchlorids* der Constitution  $C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3$  wurde zunächst das von Rad-

<sup>1)</sup> Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 310. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 539. — <sup>4)</sup> Phenylpropylalkohol; vgl. Rügheimer, JB. f. 1873, 359, 399; v. Miller, JB. f. 1876, 911; f. 1877, 967; Hatton und Hodgkinson, JB. f. 1881, 516.

ziszewski<sup>1)</sup> beschriebene *Methylbenzylketon*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ , durch Reduction mit Natriumamalgam in *Methylbenzylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , übergeführt. Letzteres destillirte bei 214,5 bis 215,5°; es war begleitet von einem höher siedenden Product, aus welchem beim Fractioniren an Stelle des darin zu vermuthenden Pinakons in Folge weiter gehender Zersetzung *Allylbenzol* ( $\alpha$ -*Phenylpropylen*<sup>2)</sup>) und *Stilben*<sup>3)</sup> abgeschieden wurden. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid, oder besser wieder durch dreistündiges Erhitzen mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure auf 135°, wurde das Carbinol sodann in *Methylbenzylcarbinychlorid*, wie Errera das betreffende Phenylpropylchlorid bezeichnet, umgewandelt. Dasselbe siedete, unter theilweiser Spaltung in Allylbenzol und Chlorwasserstoff, bei 204 bis 207°; die gleiche Zersetzung erfuhr es auch beim Kochen mit alkoholischem Kali, während es beim Erwärmen der essigsäuren Lösung mit Silberacetat nicht angegriffen ward. — Das zur Darstellung des anderen *secundären Phenylpropylchlorids*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}-\text{C}_2\text{H}_5$ , dienende *Aethylphenylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$ , wurde nach dem Vorgange von Barry<sup>4)</sup> durch Reduction von *Aethylphenylketon* (*Propiophenon*),  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ , mit Natriumamalgam gewonnen. Dieses Keton destillirte bei 213 bis 214°, das daneben entstandene *Diäthylketon* bei 101 bis 102°, das Carbinol endlich bei 215 bis 217°. Letzteres wurde durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur esterificirt. Das resultirende Chlorid, *Aethylphenylcarbinychlorid* genannt, wurde, da es leicht Chlorwasserstoff abspaltete, mit etwas Allylbenzol gemengt erhalten; es destillirte sodann bei 200 bis 205°. Mit alkoholischem Kali erhitzt, gab es gleichfalls Allylbenzol, beim Kochen seiner Lösung in Essigsäure mit Silberacetat dagegen *Aethylphenylcarbinolacetat*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ , eine bei 227 bis 228° siedende Flüssigkeit. — Das oben erwähnte directe *Chlorirungsproduct des Propylbenzols* ist mit dem Methylbenzylcarbinychlorid identisch.

---

1) JB. f. 1870, 628. — 2) JB. f. 1884, 539. — 3) Vgl. diesen JB. S. 614.  
— 4) JB. f. 1873, 492.

Derselbe<sup>1)</sup> fand, daß aus dem *Phenylpropylendibromid* (*Dibrompropylbenzol*, *Phenylallyldibromid*),  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_3$ <sup>2)</sup>, durch energische Behandlung mit alkoholischem Kali beide Bromatome herausgenommen werden können. Es gelang dies sowohl durch sieben- bis achtstündiges Kochen mit der heiss gesättigten Lösung des Alkali's als auch durch mehrstündiges Erhitzen mit 30 procentiger Lösung im Rohr auf 135°. Das Destillat ging nach mehrfacher Rectification zu einem Theil gegen 190°, zu einem anderen gegen 225° über, doch war eine präzise Abgrenzung nicht möglich. Das höher siedende Product gab auf *Phenylallyl-Aethyläther*,  $C_6H_5-CH=C(OC_2H_5)-CH_3$  oder  $C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CH_3$ , stimmende Zahlen, das niedriger siedende schien im Wesentlichen aus *Methylphenylacetylen*,  $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$ , zu bestehen.

M. Fileti und F. Crosa<sup>3)</sup> lieferten eine Untersuchung über *Monochlor-* und *-bromcymol* aus Thymol und deren Oxydationsproducte. Zur Bereitung des ersteren,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}Cl_{[3]}C_3H_7_{[4]}$ , nach dem Verfahren von Carstanjen<sup>4)</sup> und v. Gerichten<sup>5)</sup> erwärmten Sie 100 g Thymol (4 Mol.) mit 35 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) und trennten das resultirende Chlorid von dem gleichzeitig entstandenen *Thymolphosphat* durch Destillation. Die Ausbeute an Chlorcymol betrug 24 g. Dasselbe bildete ein leicht bewegliches, dem Cymol ähnlich riechendes Liquidum, von gröfserer Dichte als Wasser, mit dem Siedepunkt 213 bis 214° bei 735,58 mm Druck. Weder mit Natriumamalgam noch mit anderen Reduktionsmitteln konnte es entchlort werden. Oxydationsversuche damit hat bereits v. Gerichten<sup>6)</sup> ausgeführt. Fileti und Crosa nahmen auf 10 g Chlorcymol 150 g Salpetersäure, letztere vom spec. Gewicht 1,24 oder 1,29; im ersteren Falle erforderte die Operation 14, im anderen zwei bis drei Tage. Sie ergab drei Säuren, von welchen eine mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte; diese schmolz bei 122 bis 123° und wurde durch Ueberführung in bei 117 bis 118° schmelzende *Cuminsäure* und bei

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 325. — <sup>2)</sup> Perkin, JB. f. 1877, 382. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 287. — <sup>4)</sup> JB. f. 1871, 456. — <sup>5)</sup> JB. f. 1877, 405. — <sup>6)</sup> Eben-  
dasselbst und JB. f. 1878, 420.



158 bis 159° schmelzende *Mononitrocuminsäure*<sup>1)</sup> als *m-Monochlorcuminsäure*,  $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[3]}, C_3H_7_{[4]})^2$ , erkannt. Die mit Wasserdampf nicht übergegangenen Säuren wurden durch Behandeln mit heißem Benzin getrennt. Die hierin lösliche Säure schmolz bei 149 bis 150° und war *p-Monochlortoluylsäure*,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Cl_{[3]}, COOH_{[4]})$ ; die unlösliche wurde noch nicht analysiert, war aber wahrscheinlich *Monochlorterephtalsäure*<sup>3)</sup>. Bei langsamem Erhitzen in der Capillare sublimierte dieselbe zwischen 290 und 310°, ohne zu schmelzen; bei raschem Erhitzen im Probirrohr trat dagegen mit der Sublimation Schmelzung ein. — Zur Darstellung des *Monobromcymols*,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_7_{[4]})$ , welches von Gerichten<sup>4)</sup> nur in unreinem Zustande in Händen gehabt hatte, wurde aus 45 g Phosphortribromid und 26 g Brom frisch bereitetes Phosphorpentabromid mit 100 g Thymol versetzt, das Gemisch geschmolzen und dann auf dem Sandbade stärker erhitzt; nach Beendigung der Reaction wurde die zähe Masse mit Wasserdämpfen destilliert, welche das weiter zu reinigende Bromcymol mit sich rissen, gleichzeitig gebildetes *Thymolphosphat* zurücklassend. Das Bromid wurde als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Geruch, obgleich an den des Cymols erinnernd, doch weniger angenehm als der des Chlorids war, und deren Siedepunkt unter einem Druck von 740,9 mm bei 232 bis 233° lag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam blieb auch das Bromcymol durchaus unangegriffen. Die Oxydation wurde mit Salpetersäure verschiedener Concentration, entsprechend den specifischen Gewichten 1,20, 1,29 und 1,39, bewerkstelligt, und zwar wurden von den verdünnteren Säuren je 150 g, von der stärkeren 100 g auf 10 g Bromcymol angewandt. Die Ergebnisse der im Einzelnen hier nicht weiter zu beschreibenden Versuche zusammengefasst, wurden folgende Producte gewonnen: *Monobromnitrocymol*,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_7_{[4]}, NO_2)$ , ein um 280° unter Zer-

<sup>1)</sup> Paternò und Fileti, JB. f. 1875, 589, 747. — <sup>2)</sup> Bezüglich der bei deren Bildung stattfindenden Umlagerung der Propylgruppe vgl. Fileti, diesen JB. S. 604. — <sup>3)</sup> Diese Resultate sprechen, wie ersichtlich, nicht für die allgemeine Gültigkeit der Remsen'schen Oxydationsregel; vgl. diesen JB. S. 590. (C. L.) — <sup>4)</sup> Vgl. die zweite von Dessen im JB. f. 1878, 420 besprochenen Arbeiten.

setzung siedendes Oel; *m*-*Monobromcuminsäure*,  $C_6H_3(COOH_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_7_{[4]})$ , vom Schmelzpunkt 149 bis 150°, durch Natriumamalgam zu bei 117 bis 118° schmelzender Cuminsäure reducierbar, umgekehrt auch aus dieser durch Bromirung erhältlich; *o*-*Monobromnitrotoluylsäure*,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Br_{[3]}, COOH_{[4]}, NO_2)$ , vom Schmelzpunkt 199 bis 200°, deren *Baryumsalz*,  $(C_6H_3BrNO_4)_2Ba \cdot 4H_2O$ , in langen Nadeln krystallisirte; endlich *Monobromterephthalsäure*,  $C_6H_3Br(COOH)_2$ . Letztere stimmte mit der behufs Vergleichung aus *m*-Monobrom-*p*-toluylsäure, nach Fischli<sup>1)</sup>, hergestellten Monobromterephthalsäure<sup>2)</sup> im Wesentlichen überein. Sie bildete, wie diese, mikroskopische Prismen mit lebhafter, chromatischer Polarisation. Abweichungen, übrigens unerheblichen Grades, zeigten sich nur bezüglich des Verhaltens beim Erhitzen und der Löslichkeit; die Säure aus Bromcymol schmolz bei 291 bis 292°, erstarrte dann bei 289° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältniß 0,18:100; die Säure aus Brom-*p*-toluylsäure schmolz bei 296 bis 297°, wobei sie stärker als die erste sublimirte, erstarrte bei 294° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältniß 0,11:100. — *o*-*Monobromtoluylsäure* wurde bei der Oxydation des Bromcymols nicht erhalten. Diese Säure, mit dem Schmelzpunkt 196°, soll aber nach Kelbe und Koschnitzky<sup>3)</sup> aus *Deren* Bromcymol entstehen, welches demnach die auch dem Bromcymol aus Thymol zukommende Structur besitzen müßte. Fileti und Crosa möchten zur Aufklärung dieses Widerspruchs annehmen, daß die als *o*-Bromtoluylsäure angesprochene Substanz entweder die obige *o*-Bromnitrotoluylsäure oder aber *m*-Bromtoluylsäure (Schmelzpunkt 203,5 bis 204°) gewesen sei<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 686. — <sup>2)</sup> Vgl. Fileti, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Gegenüber der von den Autoren vorliegender Abhandlung eingeflochtenen Bemerkung, daß nach Kekulé's Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen nur eine einzige *Monobromterephthalsäure* existiren könne, darf vielleicht daran erinnert werden, daß dies doch, streng genommen, nur dann richtig ist, wenn *Bindungswechsel* zugegeben wird. (C. L.) — <sup>3)</sup> Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — <sup>4)</sup> Letzteres glauben auch Claus u. Christ (vgl. diesen JB.: Sulfosäuren d. aromat. Reihe); Dieselben betonen, daß die Bildung eines Bromcymols,  $C_6H_3(CH_3_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_7_{[4]})$ , aus gewöhnlicher Cymolsulfosäure den allgemeinen Substitutionsregeln nach unwahrscheinlich sei.

E. F. Ehrhardt<sup>1)</sup> prüfte die Stabilität der *Terpenhydrochloride* im Gaszustande. Beim *Pinenmonohydrochlorid*, aus amerikanischem Terpentinöl, fand Er die *Dampfdichte* (nach V. Meyer's Methode): bei  $224^{\circ} = 80,85$ , bei  $233,9^{\circ} = 79,15$ , bei  $241,0^{\circ} = 76,22$ , bei  $250,7^{\circ} = 69,77$ , bei  $262,5^{\circ} = 56,23$ ; beim *Camphenmonohydrochlorid* dagegen: bei  $225,5^{\circ} = 47,80$ , bei  $231,7^{\circ} = 47,2$ , bei  $242,5^{\circ} = 45,4$ . Da die theoretische Dampfdichte von  $C_{10}H_{17}Cl = 86,25$  (genauer 86,0) ist, so war also das Pinenhydrochlorid bei  $262,5^{\circ}$  erst reichlich zur Hälfte, das Camphenhydrochlorid dagegen schon bei  $242,5^{\circ}$  fast gänzlich *dissociirt*. Das gleiche Verhältniß für die Beständigkeit dieser Verbindungen hatte Riban<sup>2)</sup> gegenüber der zerlegenden Wirkung des Wassers beobachtet. — Im Anschluß an Tilden's Versuche<sup>3)</sup> über die Zersetzung der Terpene durch Hitze bestimmte Ehrhardt dann auch bei den Terpenen selbst die *Dampfdichte* für die Temperatur des geschmolzenen Bleies und fand bei *Pinen*: 34,62; bei *Camphen*: 50,5 (Mittel aus 49,5 und 51,5). Da  $\frac{1}{2} C_{10}H_{16} = 68$  (genauer 67,85), so war demnach das Pinen vollständig in *Penten*,  $C_5H_8$ , gespalten — was mit den Resultaten von Th. Weyl<sup>4)</sup> übereinstimmt — während Camphen erst zu etwa 35 Proc.<sup>5)</sup> zersetzt war. Die *Terpene* selbst verhalten sich folglich bezüglich ihrer Stabilität umgekehrt wie ihre Hydrochloride.

E. Nölting<sup>6)</sup> erhielt  $\alpha$ -*Monojodnaphtalin*, welches nach Otto<sup>7)</sup> aus Quecksilberdinaphtyl dargestellt wird, aus Diazonaphtalinsulfat durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure<sup>8)</sup> oder einfacher mit Jodkalium in saurer Lösung. Ein Ueberschuß von Jodwasserstoff ist dabei zu vermeiden, weil ein solcher beim Kochen das entstandene Jodnaphtalin in Naphtalin umwandelt. — Die *Jodderivate* des *Benzols*, *Toluols* und *m-Xylols* wurden dagegen durch siedende Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen.

---

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 239. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 373. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 550; f. 1885, 698. — <sup>4)</sup> Verh. physiol. Ges. zu Berlin 1885 bis 1886, Nr. 1, 2; Arch. f. Anat. u. Physiol. (physiol. Abth.) 1886, 182. — <sup>5)</sup> Im Original steht irrthümlich 70 Proc. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 135 (Notizen I). — <sup>7)</sup> Und Möries, JB. f. 1867, 716. — <sup>8)</sup> Diese Methode ist auch von Meldola angegeben; vgl. Dessen im JB. f. 1885, 750 f. besprochene Abhandlung.

L. Roux<sup>1)</sup> studirte das Verhalten von  $\alpha$ -*Monobrom*-, -*chlor*- und -*jodnaphtalin* gegen Aluminiumchlorid. Das  $\alpha$ -*Monobromnaphtalin*, durch Bromirung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoffs dargestellt, siedete gegen 280°, schmolz bei etwa 4 bis 5° und erwies sich bei der Ueberführung in die *Pikrinsäureverbindung* als durchaus einheitlich; letztere bildete citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. Das Chloraluminium wurde am zweckmäfsigsten in der Art zur Einwirkung gebracht, dafs es, in der Menge von 15 bis 20 g, der Lösung von 100 g Bromnaphtalin in 300 bis 400 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann das Gemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wurde. Auf diese Weise wurden ausser etwas unverändertem  $\alpha$ -Bromnaphtalin, sowie theeriger Substanz, als Zersetzungsproducte einerseits  $\beta$ -*Monobromnaphtalin*, andererseits *Naphtalin* und ein Gemisch mehrerer *Dibromnaphtaline* erhalten. Das Endresultat der Reaction stellte sich demnach als ein Platzwechsel zwischen Brom und Wasserstoff, theils innerhalb eines und desselben Moleküls, theils zwischen zwei Molekülen des Monobromnaphtalins dar; es erinnert in der letzteren Modalität an analoge Erscheinungen, welche v. Dumreicher<sup>2)</sup> am Brom- und am Jodbenzol beobachtet hatte. Das Gemisch der Dibromnaphtaline lieferte bei fractionirter Krystallisation ein solches vom Schmelzpunkt 140°<sup>3)</sup>; der Rest schmolz zwischen 60 und 70°. Das  $\beta$ -*Monobromnaphtalin* bildete perlmutterglänzende Schuppen, welche, den von E. Bertrand untersuchten optischen Eigenschaften nach, dem rhombischen System angehören; das specifische Gewicht bei 0° war 1,605; der Schmelzpunkt lag, abweichend von der Angabe von Liebermann und Palm<sup>4)</sup>, übereinstimmend dagegen mit derjenigen von Canzoneri<sup>5)</sup>, bei 59°, der Siedepunkt bei 280 bis 285°. Die *Pikrinsäureverbindung* krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 79°. Bei der Bromirung des Naphtalins in Gegen-

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 510. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 442. — <sup>3)</sup>  $\delta$ -*Dibromnaphtalin* schmilzt nach Jolin (JB. f. 1877, 414) bei 140,5°. — <sup>4)</sup> JB. f. 1876, 403, 721. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 449; vgl. auch Brunel, JB. f. 1884, 558; Gasiorowski und Wayss, JB. 1885, 726; Lellmann und Remy, dieser JB.: Diazoverbindungen.

wart von Chloraluminium bildete das  $\beta$ -Monobromnaphtalin sich nicht, wenn rasch gearbeitet wurde; anderenfalls entstand es secundär aus dem  $\alpha$ -Derivat. — Durch Hinzufügen von 20 g Naphtalin zu 300 g Brom, welche mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt waren, wurde beiläufig ein *Hexabromnaphtalin* erhalten, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt  $252^{\circ}$  krystallisirte und wahrscheinlich mit der von Gessner<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung identisch war. —  $\alpha$ -*Monochlornaphtalin*, dessen *Pikrinsäureverbindung* bei  $137^{\circ}$  schmolz, lagerte sich unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids analog in  $\beta$ -*Monochlornaphtalin* um, doch erfolgte die Veränderung in diesem Falle schwieriger, weshalb die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff unterlassen und die Temperatur auf Wasserbadwärme gesteigert werden mußte. Auch so wurde das  $\beta$ -Monochlornaphtalin nur in geringer Ausbeute und zwar in Gestalt bei  $58^{\circ}$  schmelzender Blättchen gewonnen. — Das  $\alpha$ -*Monojodnaphtalin*, welches eine *Pikrinsäureverbindung* in Nadeln vom Schmelzpunkt  $127^{\circ}$  lieferte, wurde wieder in siedender Schwefelkohlenstofflösung der Einwirkung des Aluminiumchlorids unterworfen und dabei derart zersetzt, daß sich neben theeriger Substanz Naphtalin und freies Jod in gleicher Molekülzahl (oder im Gewichtsverhältniß von ziemlich genau 1:2) bildeten. — Im Anschluß an diese Versuche wurde noch ein Gemisch von  $\alpha$ -*Monobromnaphtalin* und *Toluol* mit Aluminiumchlorid behandelt; es resultirten *Naphtalin* und *Monobromtoluol*, letzteres in isomeren Modificationen, unter welchen speciell die *Paraverbindung* nachgewiesen wurde. Die Reaction bestand also auch in diesem Falle in einem Austausch von Brom gegen Wasserstoff. Mit *Benzol* verläuft dieselbe, einem vorläufigen Versuche nach, ganz analog.

L. Solari<sup>2)</sup> studirte die *Dichlornaphtaline* aus *Naphtalintetrachlorid*. Ueber diesen Gegenstand liegen außer den älteren Untersuchungen Laurent's<sup>3)</sup> Arbeiten von Faust und Saame<sup>4)</sup>, Krafft und Becker<sup>5)</sup>, Widman<sup>6)</sup> und Atterberg<sup>7)</sup>. Der erste Theil der Abhandlung von Solari betrifft

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 369. — <sup>2)</sup> Arch. ph. nat. [3] 15, 363, 469. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1850, 497. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, 483; f. 1871, 485. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 406. — <sup>6)</sup> JB. f. 1877, 406; f. 1882, 447. — <sup>7)</sup> JB. f. 1877, 410.

hauptsächlich das durch Einwirkung alkoholischen Kalis aus dem Tetrachlorid entstehende  $\alpha$ -Dichlornaphtalin, für welches die Strukturformel  $C_6H_2Cl_{\alpha[1]}Cl_{\beta[2]}=C_4H_4$  angenommen wird. Dasselbe bildete seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 35 bis 36° und dem Siedepunkt 280 bis 282°. Durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 im zugeschmolzenen Rohr gab es Dichlordinitronaphtalin,  $C_6H_2Cl_2=C_4H_2(NO_2)_2$ , welches in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirte. Bei einem Ueberschuß von Salpetersäure und höherer Temperatur entstand dagegen als Hauptproduct die besonders von Faust<sup>1)</sup> näher untersuchte, bei 183 bis 185° schmelzende Dichlorphtalsäure,  $C_6H_2(Cl_{[1]}Cl_{[2]}COOH_{[3]}COOH_{[4]})$ . Das Baryumsalz derselben,  $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba$ , wurde in wasserfreien Krusten erhalten. Durch Umsetzung des Silbersalzes mit den Jodalkylen wurden der Diäthyläther,  $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ , ein bei 305 bis 315° überdestillirendes Liquidum, und der ebenfalls flüssige Dimethyläther bereitet; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure der saure Monäthyläther,  $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5,COOH)$ , eine innerhalb butterartig aussehender Grundmasse mikroskopische Nadeln ausscheidende Substanz. Das bei 187 bis 189° schmelzende Dichlorphtalsäureanhydrid wurde durch Aluminiumchlorid mit Benzol nach der Gleichung  $C_6H_2Cl_2(CO)_2O + C_6H_6 = C_6H_2Cl_2(CO-C_6H_5,COOH)$  zu Benzoyldichlorbenzoësäure, letztere weiter durch concentrirte Schwefelsäure zu Dichloranthrachinon,  $C_6H_2Cl_2=(CO)_2=C_6H_4$ , condensirt. Dieses bildet braungelbe, kryptokrystallinische Flocken, welche übrigens nicht analysirt zu sein scheinen; sie werden bei 158° flüssig, während das Dichloranthrachinon von Graebe und Liebermann<sup>2)</sup> nach G. Kircher<sup>3)</sup> bei 261° schmilzt<sup>4)</sup>. — Durch Einwirkung von Chlor lieferte das  $\alpha$ -Dichlornaphtalin in der Kälte  $\alpha$ -Dichlornaphtalintetrachlorid,  $C_6H_2Cl_2=C_4H_4Cl_4$ , vom Schmelzpunkt 172°; bei 100 bis 130° dagegen  $\alpha$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_6H_2Cl_2=C_4H_2Cl_2$ , vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> JB. f. 1871, 633. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 494. — <sup>3)</sup> Inauguraldissertation, München 1885. — <sup>4)</sup> Vgl. dagegen die Angabe von Hammerschlag, diesen Bericht, weiter unten.

130°. Diese beiden Chloride gaben bei der Oxydation wieder die schon erwähnte Dichlorphtalsäure. Das von Widman (siehe oben) beschriebene *isomere*  $\alpha$ -Dichlornaphtalintetrachlorid wäre nach Solari nur ein Gemenge gewesen. — Durch Einwirkung der Hitze auf Naphtalintetrachlorid erhielt Er das bei 118,5° schmelzende  $\delta$ -Dichlornaphtalin, daneben zweifelhafte Spuren der  $\alpha$ -Verbindung, aber kein  $\beta$ -Dichlornaphtalin (vom Schmelzpunkt 67 bis 68°). Dies steht im Widerspruch mit den Angaben von Krafft und Becker, sowie Widman (l. c.), welche Forscher nach Solari indessen nur unreines, vielleicht mit  $\alpha$ -Derivat gemischtes  $\delta$ -Dichlornaphtalin in Händen gehabt hätten. Mit letzterem identisch wäre nach Demselben auch das  $\iota$ -Dichlornaphtalin von Widman. — Solari machte noch darauf aufmerksam, daß diejenigen Dichlornaphtaline, welche ein Chloratom in der  $\alpha$ -Stellung besitzen, einen um so höheren *Schmelzpunkt* zu haben scheinen, je weiter das zweite Chloratom vom ersten entfernt ist, wie folgende Uebersicht zeigt:

$\alpha$ — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[2]}$	Dichlornaphtalin . . . . .	35 bis 36°
$\eta$ — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[8]}$	" . . . . .	48°
$\beta$ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[4]}$	" . . . . .	67 bis 68°
$\gamma$ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[5]}$	" . . . . .	107°
$\delta$ — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[6]}$	" . . . . .	118,5°
$\zeta$ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$	" . . . . .	83°

Im zweiten Theil Seiner Arbeit behandelte Derselbe hauptsächlich das von Ihm durch Erhitzen des Naphtalintetrachlorids erhaltene  $\delta$ -Dichlornaphtalin<sup>1)</sup>,  $C_6H_3Cl_{\alpha_{[1]}}=C_4H_3Cl_{\beta_{[6]}}$ . Mit dieser durch Cleve<sup>2)</sup> entdeckten Verbindung ist außer dem sogenannten  $\iota$ -Dichlornaphtalin<sup>1)</sup> jedenfalls auch das von Leeds und Everhart<sup>3)</sup> beschriebene Dichlornaphtalin identisch. Solari fand für die aus nicht zu concentrirter, alkoholischer Lösung in zarten, irisirenden Blättchen krystallisirende Substanz, wie oben angegeben, den Schmelzpunkt 118,5°. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 wurde dieselbe schon beim Kochen im offenen Kolben oxydirt. Hierbei entstand als primäres Umwandlungsproduct ein schwer zu reinigendes *Monochlornaphto(-o-)chinon*,

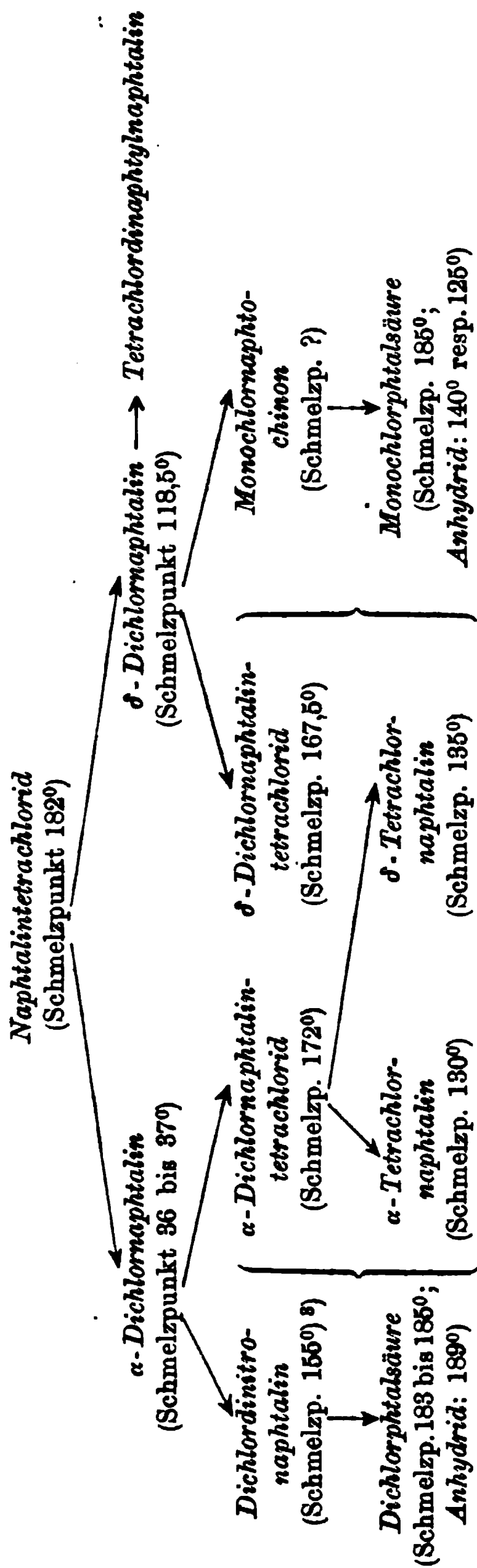
<sup>1)</sup> Siehe oben. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 405. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 477.



$C_6H_3Cl_\alpha = C_4H_2O_2$ , von welchem sich weiterhin ein *Mono*- und ein *Dioxychlornaphtochinon*,  $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$  und  $C_{10}H_3Cl(OH)_2O_2$ , ableiteten, dunkel gefärbte Körper, von welchen der erstere bei 180 bis 200°, der letztere um 90° schmolz. Als Erzeugniß tiefer eingreifender Oxydation wurde  $\alpha$ -*Monochlorphtalsäure*,  $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$  <sup>1)</sup> erhalten. Dieselbe schmolz bei 183 bis 185°, wobei sie in das *Anhydrid*  $C_6H_3Cl(CO)_2O$ , überging. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 135 bis 140°, nach der Sublimation aber einen solchen von 125°; Solari hält die höhere Zahl für genauer und betrachtet daher die Säure als identisch mit derjenigen von Auerbach <sup>2)</sup>. Das *Baryumsalz*,  $C_6H_3Cl(COO)_2Ba \cdot 4H_2O$ , bildete weiße Häutchen. Der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte *Diäthyläther*,  $C_6H_3Cl(COOC_2H_5)_2$ , schmolz bei 62 bis 64° und destillirte zwischen 285 und 295°; der daneben entstandene saure *Monäthyläther* krystallisirte in bei 127° schmelzenden Nadeln. Der neutrale und der saure *Methyläther* konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Bei der Chlorirung in Schwefelkohlenstofflösung lieferte das  $\delta$ -Dichlornaphtalin bei 167,5 bis 168° schmelzendes  $\delta$ -*Dichlornaphtalintetrachlorid*,  $C_{10}H_6Cl_6$ , dessen Krystalle nach Ch. Soret und Duparc dem triklinen System angehören (Verhältniß der Axen 0,88072:1:1,12164; Winkel derselben: 93°15', 115°2' und 119°20'), und welches durch Salpetersäure wieder zu der oben erwähnten Monochlorphtalsäure oxydirt wurde, wobei gleichzeitig bei 198° schmelzende Flitterchen, ebenfalls von sauren Eigenschaften, entstanden. — Durch Chlorirung des geschmolzenen  $\delta$ -Dichlornaphtalins bei 125 bis 130° schien  $\delta$ -*Tetrachlornaphtalin* zu resultiren. Diese schon von Atterberg und Widman <sup>3)</sup> beschriebene Verbindung erhielt Solari auch durch Einwirkung der Hitze auf  $\alpha$ -*Dichlornaphtalintetrachlorid* <sup>4)</sup> — welches mit alkoholischem Kali dagegen  $\alpha$ -*Tetrachlornaphtalin* <sup>4)</sup> giebt. Das  $\delta$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_6H_2Cl_{\alpha[1]}Cl_{\beta[2]}=C_4H_2Cl_{\alpha[5]}Cl_{\beta[6]}$ , krystallisirte in Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 135 bis 136° angenommen wird. —

<sup>1)</sup> Vgl. Alén, JB. f. 1881, 397; auch Guareschi (die beiden folgenden Referate und dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe). — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 862. — <sup>3)</sup> JB. f. 1877, 407, 409, 411. — <sup>4)</sup> Siehe S. 652.

Schließlich ist noch ein Nebenproduct von der Darstellung des  $\delta$ -Dichlornaphtalins aus dem Naphtalin-tetrachlorid beschrieben; es ist dies ein als *Tetrachlordinaphtylnaphtalin*,  $C_{30}H_{16}Cl_4$ , zu bezeichnender, gelber, amorpher Körper<sup>1)</sup>, welcher sich in Aether leicht, in Alkohol schwieriger, in Benzol kaum löste und bei etwa  $80^\circ$  schmolz. Derselbe entstand durch Condensation des schon gebildeten  $\delta$ -Dichlornaphtalins. Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde er in ein grünes, angenehm riechendes Oel umgewandelt, welches als *Dinaphtylnaphtalin*<sup>2)</sup>,  $C_{30}H_{20}$ , betrachtet wird. — Den wesentlichsten Inhalt Seiner Arbeit faßte Solari in eine Tabelle zusammen, welche in etwas abgeänderter Form hier wiedergegeben sei:



<sup>1)</sup> Derselbe würde etwa den von Goldschmiedt (siehe diesen Bericht S. 632) erhaltenen Condensationsproducten an die Seite zu stellen sein. (C. L.) — <sup>2)</sup> Von Solari „*Trinaphtyl*“ genannt. — <sup>3)</sup> Im Original steht hier  $135^\circ$ , was auf einem Druckfehler beruhen dürfte (Vgl. S. 652).

Die weiteren Untersuchungen von J. Guareschi<sup>1)</sup> über *Brom-* sowie *Chlorderivate* des *Naphtalins* sind bereits ausführlich mitgeteilt<sup>2)</sup>.

Derselbe<sup>3)</sup> machte über die in der oben erwähnten Arbeit nur kurz berührte Oxydation des  $\gamma$ -*Dichlornaphtalins* ausführlichere Angaben und berichtete sodann auch über die Oxydation des  $\gamma$ -*Dibromnaphtalins*. — Das  $\gamma$ -*Dichlornaphtalin*,  $C_6H_3Cl_{\alpha[1]}$   $= C_4H_3Cl_{\alpha[5]}$ , wurde, gewöhnlich in der Menge von 1 g, in 40 bis 50 Thln. Eisessig gelöst und mit 3 bis 3,5 Thln. Chromsäure in der 15- bis 20fachen Menge Eisessig behandelt. Die resultierende  $\alpha$ -*Monochlorphtalsäure*,  $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$ <sup>4)</sup>, krystallisierte aus Wasser in langen Nadeln und schmolz, wie angegeben, bei 184°; das hierbei entstehende *Anhydrid* sublimierte in Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5 bis 125,5°. Die Säure ist daher unzweifelhaft mit der zweiten der Krüger'schen Säuren<sup>5)</sup> identisch; die von Auerbach<sup>6)</sup> beschriebene Säure hält Guareschi für nicht einheitlich. Das  $\alpha$ -*monochlorphtalsäure Silber*,  $C_6H_3Cl(COOAg)_2$ , bildete schwer lösliche Nadelchen. — Das bei 130 bis 131° schmelzende ( $\gamma$ -)*Dibromnaphtalin*,  $C_6H_3Br_{\alpha[1]}$   $= C_4H_3Br_{\alpha[7]}$ , gab bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen  $\alpha$ -*Monobromphtalsäure*,  $C_6H_3(Br_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$ . Dieselbe schmolz bei 176 bis 178°, ihr *Anhydrid* bei 133 bis 134°. Diese Säure ist daher mit derjenigen, welche Guareschi<sup>8)</sup> schon früher erhalten hatte, sowie mit der von Meldola<sup>9)</sup> beschriebenen identisch<sup>10)</sup>. — Guareschi gab in der vorliegenden Abhandlung noch eine Schmelzpunktstabelle über monosubstituierte Phtalsäuren, deren Zahlen der Uebersichtlichkeit wegen hier reproducirt seien:

---

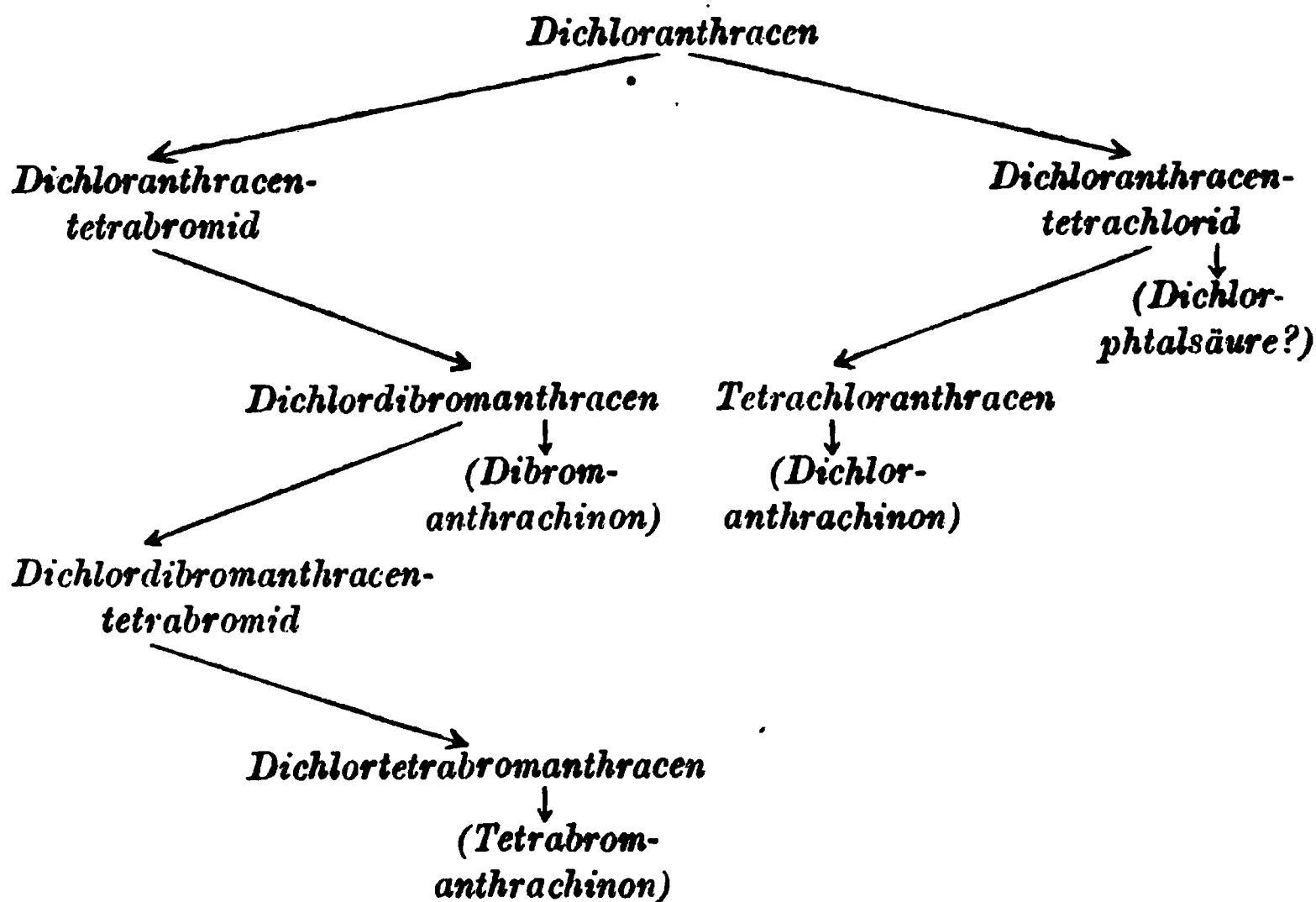
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 142. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 760 f. — <sup>3)</sup> Ann. chim. farm. [4] 4, 137; Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino 21, Sitzung vom 24. Januar 1886. — <sup>4)</sup> Guareschi hat über dieselbe noch eine besondere Notiz veröffentlicht; siehe diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; vgl. ferner Solari, diesen Bericht S. 654. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 740. Solari's Säure ist offenbar ebenfalls mit der betreffenden Säure von Krüger zu identificiren. — <sup>6)</sup> Vgl. bei Solari, S. 654. — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 601. — <sup>8)</sup> Dasselbst 604; vgl. auch JB. f. 1884, 552. — <sup>9)</sup> JB. f. 1885, 755. — <sup>10)</sup> Vgl. auch Stallard, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

	<i>Monochlor-</i>	<i>Monobrom-</i>	<i>Mononitro-</i>
<i>o</i> -( $\alpha$ -) <i>Phthalsäure</i> . . .	184°	176 bis 178°	212°
<i>Anhydrid</i> . . . .	124 bis 125,5°	133 bis 134°	?
<i>m</i> -( $\beta$ -) <i>Phthalsäure</i> . . .	148° (?)	138 bis 140° (?)	161°
<i>Anhydrid</i> . . . .	95°	60 bis 65°	114°

W. Hammerschlag<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über *Chlor- und Bromderivate des Anthracens*. Dieselbe, Seiner früheren Arbeit<sup>2)</sup> auf dem nämlichen Gebiete sich anreihend, hat das bei 209° schmelzende *Dichloranthracen*,  $C_{14}H_8Cl_2$ , zum Ausgangspunkt. Letzteres wurde zunächst in *Dichloranthracen-tetrabromid*,  $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$ , diese, den Schmelzpunkt 178° zeigende Verbindung sodann (mittels alkoholischen Kali's) in *Dichlor-dibromanthracen*,  $C_{14}H_8Cl_2Br_2$ , vom Schmelzpunkt 252° übergeführt. Beide Chlorbromderivate sind bereits von Schwarzer<sup>3)</sup> dargestellt, welcher für das erstere indessen einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt angegeben hat. Das letztere gab bei der Oxydation *Dibromanthrachinon*,  $C_{14}H_6Br_2O_2$ , welches in der Kalischmelze *Alizarin* lieferte und bei 265° schmolz. Graebe und Liebermann<sup>4)</sup> gaben für ihr Dibromanthrachinon keinen Schmelzpunkt an; Diehl<sup>5)</sup> fand denselben für sein Präparat bei 236,5°. Das Dichlordibromanthracen absorbierte wieder Brom unter Bildung von *Dichlordibromanthracentetrabromid*,  $C_{14}H_6Cl_2Br_2.Br_4$ , welches aus Eisessig in weissen, bei 212° schmelzenden Nadeln krystallisierte und durch alkoholisches Kali in *Dichlor-tetrabromanthracen*,  $C_{14}H_4Cl_2Br_4$ , umgewandelt wurde, goldgelbe, schwer lösliche, bei 380°(?) noch nicht geschmolzene Nadeln. Diese zeigten nicht mehr die Additionsfähigkeit für Brom; durch Chromsäure wurden sie zu dem schon früher (siehe oben) aus Hexabromanthracen erhaltenen *Tetrabromanthrachinon* oxydiert. — Ferner wurde das *Dichloranthracentetrachlorid*,  $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$ , dargestellt, und zwar durch Chlorirung von in Benzol suspendirtem Anthracen;

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1106. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 419. — <sup>3)</sup> Daselbst 417. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, 493. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, 656.

wobei zunächst wieder Dichloranthracen entstand <sup>1)</sup>. Es bildete weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 187° und wurde durch alkoholisches Kali in *Tetrachloranthracen*,  $C_{14}H_6Cl_4$ , übergeführt, welches in goldgelben, bei 164° schmelzenden Nadeln krystallisierte. Gleich zusammengesetzte Chlorverbindungen sind bereits von Graebe und Liebermann (siehe oben), Diehl <sup>2)</sup>, sowie Liebermann und Lindemann <sup>3)</sup> erhalten. Hammerschlag scheint für alle diese Derivate Identität zu vermuthen und die zum Theil stark divergirenden Angaben über dieselben auf unreine Beschaffenheit der Präparate zurückführen zu wollen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab das Tetrachloranthracen *Dichloranthrachinon*,  $C_{14}H_6Cl_2O_2$ , in goldgelben Nadeln, welche in der Kalischmelze reines *Alizarin* lieferten und deren Schmelzpunkt bei 205° lag <sup>4)</sup>. Das Dichloranthracentetrachlorid schien durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 zu einer *Dichlorphtalsäure* oxydirt zu werden. — Die genetischen Beziehungen der erwähnten Verbindungen erhellen aus folgender Uebersicht:



<sup>1)</sup> Vgl. Perkin, JB. f. 1871, 488. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 424. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 500. — <sup>4)</sup> Vgl. dagegen die Angabe von Kircher, bei Solari, S. 652.

## Nitroverbindungen der Fettreihe.

N. Ssokolow<sup>1)</sup> studirte das Verhalten des *Nitroäthans* gegen Alkalien<sup>2)</sup>. Natriumcarbonat wirkte in verdünnter Lösung selbst beim Erwärmen nicht ein; es wurde daher, in möglichst wenig Wasser gelöst, im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 130° zur Reaction gebracht und auf 10 g der Nitroverbindung die gleiche Gewichtsmenge des wasserfreien Salzes angewandt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich nur eine geringe Menge Gas, Ammoniak machte sich nicht bemerklich. Es hatte sich ein braun gefärbtes Oel ausgeschieden, welches nach Zusatz von Aetznatron mit Wasserdampf abdestillirt und dann mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dasselbe hatte die Zusammensetzung  $C_6H_9NO$ , womit auch die Dampfdichte stimmte; es siedete unter einem Druck von 772 mm bei 175° und besaß ein specifisches Gewicht = 1. Von Kali wurde es auch in kochender, alkoholischer Lösung nicht angegriffen, ebenso wenig schien Salzsäure darauf einzuwirken. Der Formel nach könnte es das Trivinylderivat des Hydroxylamins sein, doch ist es nach Ssokolow nicht als solches aufzufassen. Daneben hatte sich noch salpetrige Säure gebildet. Nach dem Mengenverhältniß, in welchem letztere und der ölförmige Körper entstanden waren — die salpetrige Säure wurde mittelst Bleihyperoxyds bestimmt<sup>3)</sup> — schienen dies die alleinigen Zersetzungsproducte des Nitroäthans zu sein<sup>4)</sup>. Aetznatron, im Verhältniß 1 : 6 in Wasser gelöst, wirkte auf dasselbe unter Bildung der gleichen Producte ein; mittelst wässerig-alkoholischen Ammoniaks wurde das erwähnte Oel ebenfalls erhalten. — Aus diesen Versuchen zieht Ssokolow den Schluß, daß der Stickstoff im *Nitroäthan* weder in der Form der Nitro- oder der Nitritgruppe, noch in derjenigen eines Hydroxylaminrestes vorhanden sei.

Nach P. Alexejew<sup>5)</sup> enthalten die *Nitroderivate der Fettreihe* die sogenannte Isonitrosogruppe oder, was damit gleich-

<sup>1)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 540. — <sup>2)</sup> Vgl. V. Meyer und Stüber, JB. f. 1872, 289. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1862, 580, 581; f. 1864, 699. — <sup>4)</sup> Die Zersetzungsgleichung ist nicht angegeben. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 266.

bedeutend ist, einen zweiwerthigen Hydroxylaminrest. Vor einiger Zeit hatte Er <sup>1)</sup> bereits für diese Körperklasse die allgemeine Formel  $R=(-O-NOH-)$  <sup>2)</sup> aufgestellt. Für das *Nitroäthan* hält Er jetzt indessen die Structur  $CH_3-C(OH)=NOH$  für wahrscheinlicher [entsprechend also dem Ausdruck  $R\equiv(-OH,=NOH)$  für die *primären Nitroverbindungen* überhaupt], wonach jenes als *Isonitrosoalkohol* <sup>3)</sup> erscheint. Diese Auffassung ist ganz analog derjenigen, welche Lossen <sup>4)</sup> neuerdings für die Benzhydroxamsäure (resp. Benzoximsäure) befürwortet hat; sie nähert sich ferner den Ansichten von Kissel <sup>5)</sup>, welcher das Nitroäthan als Acethydroxamsäure,  $CH_3-CO-NH(OH)$  <sup>6)</sup>, betrachtet, und von Thomsen <sup>7)</sup>, welcher dasselbe für Nitrosoalkohol,  $CH_3-CH(OH)-NO$ , hält <sup>8)</sup>. Die Bildung des Nitroäthans findet nach Alexejew in den durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Phasen statt:  $CH_3-CH_2J + NO_2 Ag = CH_3-CJ=NO Ag + H_2O = CH_3-C(OH)=NOH + AgJ$ ; einen thatsächlichen Anhalt dafür findet Er in den Beobachtungen von Brunner <sup>9)</sup> über das Verhalten des Benzyljodids gegen Silbernitrit. Die *Aethylnitrolsäure* betrachtet Er als ein Nitrit der Constitution  $CH_3-C(OH)=NO(NO)$ .

### Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

G. Ciamician und P. Silber <sup>10)</sup> setzten eine Lösung von *Nitrobenzol* in *Alkohol* der Einwirkung des *Sonnenlichtes* aus. Nach

<sup>1)</sup> In der dritten Auflage Seiner „Organischen Chemie“, Kiew 1884. —

<sup>2)</sup> Auf die tertiären Nitroverbindungen scheint dieselbe kaum anwendbar. —

<sup>3)</sup> Resp. *Acetoximsäure*. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 868. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 453; f. 1883, 607; vgl. auch JB. f. 1884, 583. Die Arbeiten wurden in Alexejew's Laboratorium ausgeführt. — <sup>6)</sup> Eine ganz ähnliche Formel hatte übrigens schon Geuther (JB. f. 1874, 330) aufgestellt. — <sup>7)</sup> Vgl. Dessen im JB. f. 1885, 181 f. besprochenen „Thermochemische Untersuchungen“, Bd. 4. —

<sup>8)</sup> Die durch die Formeln  $CH_3-CO-NH(OH)$ ,  $CH_3-C(OH)=NOH$  und  $CH_3-CH(OH)-NO$  dargestellten Atomgruppierungen können zweifelsohne durch Wasserstoffwanderung und Bindungswechsel leicht in einander übergehen (C. L.). — <sup>9)</sup> JB. f. 1876, 389. — <sup>10)</sup> Ber. 1886, 2899.



fünf bis sechs Monaten wurde zu der Flüssigkeit, welche eine braune Färbung und schwach saure Reaction angenommen hatte, verdünnte Schwefelsäure gefügt und destillirt. Mit den ersten Antheilen des Alkohols ging etwas *Aldehyd* über, nachher fast die Gesamtmenge des Nitrobenzols in unverändertem Zustande. Die rückständige Flüssigkeit wurde alsdann mit Alkali übersättigt und im Dampfstrom weiter destillirt; dabei wurden einige Tropfen schweren Oels gewonnen, in welchem *Anilin* und eine Base von chinolinartigem Geruch enthalten waren. Letztere bestand wahrscheinlich aus *Chinaldin*, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen leicht zu verstehen und etwa durch die Gleichung  $C_6H_5NO_2 + 2C_2H_5O = C_{10}H_9N + 4H_2O$  auszudrücken sein würde. — Der beschriebene Versuch wurde veranlaßt durch die vorher vom Erstgenannten <sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, daß Alkohol unter dem Einfluß des Sonnenlichtes reducirend auf *Chinon* einwirke. Bezüglich dieser Reaction überzeugten sich Dieselben noch durch den Gegenversuch, daß sie in der That durch die Insolation bedingt werde.

R. Anschütz und F. Heusler <sup>2)</sup> bewirkten eine partielle Amidirung *mehrfach nitrirter Benzolderivate*, indem Sie zu deren alkoholischer Lösung eine Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter Abkühlung zutropfen ließen. Mittelst dieses Verfahrens, welches sich an die von Kekulé <sup>3)</sup> beschriebene Methode anlehnt, erhielten Sie aus *m-Dinitrobenzol* *m-Nitranilin*; ferner aus *o-p-Dinitrotoluol* das von Nölting und Collin <sup>4)</sup> durch Nitriren von *o-Toluidin* dargestellte *p-Nitro-o-amidotoluol*. Diese Base schmolz, aus Wasser umkrystallisirt, bei 104 bis 105°, ihre *Acetverbindung* <sup>5)</sup> bei 150 bis 151°. Das isomere *o-Nitro-p-amidotoluol* <sup>6)</sup> vom Schmelzpunkt 78° entstand bei dieser Reaction nicht. Da nun letzteres als alleiniges Product bei der Behandlung von *o-p-Dinitrotoluol* mit Schwefelammonium in der Kälte sich bildet, so ergibt sich daraus eine bemerkenswerthe Divergenz bezüglich des Angriffs-

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Chinone. — Vgl. auch die Untersuchungen von Klinger; diesen JB.: Ketone. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2161. — <sup>3)</sup> JB. f. 1866, 552. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 661, 702. — <sup>5)</sup> Dasselbst 703. — <sup>6)</sup> Dasselbst 660.

punktes der beiden Reductionsmittel<sup>1)</sup>. — Wird übrigens der Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Dinitrotoluols unter gleichzeitigem Erhitzen eingeleitet, so resultiren nach der Mittheilung von Limpricht<sup>2)</sup> beide Nitroamidoverbindungen neben einander.

V. v. Richter<sup>3)</sup> prüfte das Verhalten von *p*- und *o*-*Mononitrotoluol* gegen Chromylchlorid<sup>4)</sup>, über dessen Einwirkung auf Cymol Er bereits früher<sup>5)</sup> Mittheilung gemacht hatte. Je 20 g *p*-*Mononitrotoluol* wurden in 80 bis 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 45 g Chromylchlorid vorsichtig hinzugefügt. Im Laufe einiger Tage fiel dann die *Doppelverbindung*  $C_6H_4(NO_2)CH_3 \cdot 2CrO_2Cl_2$  in Form eines dunkelbraunen Pulvers aus, dessen Bildung durch Erwärmen etwas befördert werden konnte. Beim Eintragen in Wasser zersetzte sich dasselbe unter Abscheidung von *p*-*Mononitrobenzaldehyd*, welcher, von geringen Mengen durch weitergehende Oxydation entstandener *p*-*Nitrobenzoesäure* auf üblichem Wege getrennt, in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. des Ausgangsmaterials gewonnen wurde. Er schmolz bei 107° und gab mit Dimethylanilin das von O. Fischer<sup>6)</sup> beschriebene Condensationsproduct. Die Nitrirung des *p*-*Mononitrobenzaldehyds* zu *o*-*p*-*Dinitrobenzaldehyd* gelang nicht. Ebenso wenig konnte letzterer aus *Dinitrotoluol* und Chromylchlorid erhalten werden; es fand keine Einwirkung statt. — Aus *o*-*Mononitrotoluol* wurde bei der Behandlung mit Chromylchlorid ebenfalls eine dunkelbraune *Doppelverbindung* gewonnen, deren Spaltung durch Wasser indessen zum größten Theil in der Art verlief, daß die ursprünglichen Componenten zurückgebildet wurden. Daneben konnten aber als Oxydationsproducte aus der wässerigen Lösung auch

---

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten eines mehrfach nitrirten Benzolderivates bei der Reduction bildet sonach ein Gegenstück zu demjenigen mehrfach alkylirter aromatischer Verbindungen bei der Oxydation; vgl. diesen JB. S. 590. (C. L.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 874; vgl. auch die daselbst S. 878 f. besprochene Abhandlung von Graeff. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1060. — <sup>4)</sup> Etard, JB. f. 1877, 326; f. 1878, 319; f. 1881, 234; vgl. auch Bornemann, JB. f. 1884, 1040. — <sup>5)</sup> In Gemeinschaft mit Schlüchener, daselbst 540. — <sup>6)</sup> JB. f. 1881, 452. Ueber den *p*-Nitrobenzaldehyd vgl. ferner Friedländer, daselbst 808; Basler, JB. f. 1883, 867.

*o*-Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 145°, aus dem unlöslichen Oele mittelst Natriumdisulfidlösung der *o*-Mononitrobenzaldehyd abgeschieden werden. Letzterer gab die Indigoreaction von Baeyer und Drewsen<sup>1)</sup>. Vielfach modificirte Versuche, eine bessere Ausbeute an dem Aldehyd zu erreichen, führten nicht zum Ziel. — Die Einwirkung des Chromylchlorids auf Nitrotoluol bei 150 bis 170° ist bereits von Etard<sup>2)</sup> studirt worden, nach welchem dabei Mononitrotoluchinon entstehen soll; v. Richter erhielt bei der Wiederholung dieses Versuchs mit *p*-Nitrotoluol nur *p*-Nitrobenzoësäure, mit deren Eigenschaften übrigens die über jenes Chinon gemachten Angaben nahe übereinstimmen; die Zusammensetzung beider Verbindungen würde ja die gleiche sein. Aus Nitrobenzol soll ferner nach Etard<sup>3)</sup> analog Mononitrobenzochinon resultiren; einen derartigen Körper vermochte jedoch v. Richter nicht zu gewinnen.

H. Goldschmidt und M. Hönig<sup>3)</sup> berichteten über Monochlornitrotoluole, welche beim Nitriren von *p*- und *o*-Chlortoluol entstehen, sowie über daraus zu erhaltende Monochlortoluidine. Sie fanden dabei die Angaben von Engelbrecht<sup>4)</sup> über die Nitriungsproducte des *p*-Chlortoluols im Wesentlichen bestätigt, wie das übrigens vorauszusehen war, weil die betreffenden Verbindungen mit ziemlich den gleichen Eigenschaften auch auf anderem Wege einerseits von Beilstein und Kuhlberg<sup>5)</sup>, andererseits von Gattermann und Kaiser<sup>6)</sup> erhalten worden sind. Die abweichenden Angaben von Wroblewsky<sup>7)</sup>, sowie Henry und Radziszewski<sup>8)</sup> klärten sich, wie aus Nachstehendem hervorgeht, dahin auf, daß Dieselben ein Gemisch von *p*- mit *o*-Chlortoluol verarbeitet hatten. — Das *p*-Monochlortoluol war nach der Methode von Sandmeyer<sup>9)</sup> dargestellt und siedete bei 155,5°<sup>10)</sup>.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 636. Ueber den *o*-Nitrobenzaldehyd vgl. auch Einhorn, JB. f. 1884, 1038. — <sup>2)</sup> Vgl. die betreffende Note auf voriger Seite. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2438. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 382. — <sup>5)</sup> JB. f. 1872, 361. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 736. — <sup>7)</sup> JB. f. 1869, 682; f. 1870, 765; f. 1873, 355. — <sup>8)</sup> JB. f. 1869, 682 f. — <sup>9)</sup> JB. f. 1884, 467. — <sup>10)</sup> Die sämtlichen Siedepunktsangaben in der vorliegenden Abhandlung beziehen sich offenbar, auch wenn dies nicht ausdrücklich bemerkt ist, auf einen Barometerstand von circa 720 mm.

Beim Nitriren mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure entstand neben den Mononitroderivaten viel *Monochlordinitrotoluol*, welches aus Aether in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  krystallisirte. Die Bildung desselben konnte indessen vermieden werden, indem so verfahren wurde, daß zu 100 g des Chlortoluols ein Gemisch von 120 g concentrirter Salpetersäure mit 170 g Schwefelsäure unter Abkühlung hinzugefügt wurde. Aus dem nach einiger Zeit durch Wasser gefällten Oel wurden durch Destillation zwei Mononitroderivate abgeschieden. Das erste, unter einem Druck von 718 mm bei  $239,5$  bis  $240^{\circ}$  siedend und aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt  $38^{\circ}$  krystallisirend, war mit dem *p-Monochlor-o-nitrotoluol*,  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[2], Cl[4])$ , von Beilstein und Kuhlberg und jedenfalls auch der  $\beta$ -Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte es *p-Monochlor-o-toluidin*,  $C_6H_3(CH_3[1], NH_2[2], Cl[4])$ , welches unter einem Druck von 722 mm bei  $237^{\circ}$  siedete und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt  $21$  bis  $22^{\circ}$  erstarrte. Das *Hydrochlorid*,  $C_7H_8ClN \cdot HCl$ , das *Platindoppelsalz*,  $(C_7H_8ClN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , und die bei  $130$  bis  $131^{\circ}$  schmelzende *Acetverbindung*,  $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$ , krystallisirten nadelförmig. Wenn bei der Reduction die Temperatur zu sehr stieg, entstand daneben noch eine schwerer flüchtige, feste Verbindung, wahrscheinlich *Dichlor-o-toluidin*. Das andere Product der Nitrirung des p-Chlortoluols siedete bei etwa  $250$  bis  $253^{\circ}$ ; es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, offenbar, weil es nicht gelungen war, das niedriger siedende Isomere ganz daraus zu entfernen. Doch war es zweifelsohne mit dem *p-Monochlor-m-nitrotoluol*,  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[3], Cl[4])$ , von Gattermann und Kaiser, sowie mit der  $\alpha$ -Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Dies ergab sich namentlich bei der Reduction, welche neben einem schwer flüchtigen, bei  $66^{\circ}$  schmelzenden Product, das vermuthlich ein *Dichlor-m-toluidin* war, bei circa  $228$  bis  $230^{\circ}$  übergehendes und bei  $28^{\circ}$  schmelzendes *p-Monochlor-m-toluidin*,  $C_6H_3(CH_3[1], NH_2[3], Cl[4])$ , lieferte. Das *Hydrochlorid*,  $C_7H_8ClN \cdot HCl$ , krystallisirte in Täfelchen, die *Acetverbindung*,  $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$ , in langen Nadeln

vom Schmelzpunkt 96 bis 97°. — *o*-Monochlortoluol, aus *o*-Toluidin dargestellt und bei 155° siedend, gab ein bei 248 bis 250° übergehendes, ölförmiges *Mononitroproduct*, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein *Oel* und eine krystallinisch erstarrende Verbindung lieferte. Ersteres destillirte um 228 bis 236° und wurde noch nicht genauer untersucht; letztere siedete bei 725 mm Druck zwischen 236 und 237° und erwies sich als ein *Monochlortoluidin*,  $C_6H_3(CH_3[1], Cl[2], NH_2)$ . Dieses krystallisirte aus Ligroin in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Das *Nitrat* bildete Tafeln, welche bei 163 bis 164° schmolzen. Mit dieser Base ist ohne Zweifel das feste Chlortoluidin von Wroblewsky, sowie Henry und Radziszewski identisch (siehe S. 663), welches diese Chemiker irrthümlicherweise als Derivat des *p*-Chlortoluols ansahen.

Aus einer Notiz von E. Nölting<sup>1)</sup> über *Mononitrobenzylchloride* ist in Bezug auf frühere Erörterungen<sup>2)</sup> nur zu erwähnen, dafs, wie es scheint, Derselbe eine unter besonderen Bedingungen bei der Nitrirung des Benzylchlorids statthabende Bildung von Metasubstitutionsproduct, neben Para- und Orthoderivat, wie solche von Abelli<sup>3)</sup> behauptet war, nicht geradezu in Abrede stellen will.

E. Bamberger<sup>3)</sup> fand, dafs aus *o*-Mononitrobenzylchlorid durch Einwirkung von Cyankalium neben dem Nitril der auf diese Weise von Gabriel und Borgmann<sup>4)</sup> erhaltenen *o*-Nitrophenyl-essigsäure noch mehrere Condensationsproducte entstehen. Er operirte dabei so, dafs Er die alkoholische Lösung von 21 g *o*-Nitrobenzylchlorid zu einer Lösung von 7 g Cyankalium in wenig Wasser hinzutropfen liefs, die violettroth gefärbte Flüssigkeit während sechs bis sieben Stunden zum Sieden erhitzte und dann mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser versetzte. Dieses rief eine anfangs ölige, doch bald krystallinisch erstarrende Fällung hervor, welche sich dann mit Büscheln schwach gelber Nadeln bedeckte. Die gesammte Ausscheidung wurde mit der 80- bis 100fachen Menge kochenden Wassers behandelt, welches

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 137 (Notizen IV). — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 585. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2635. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1147.

*o*-Mononitrobenzylcyanid aufnahm und beim Erkalten eine Krystallisation breiter Nadeln dieser Verbindung ergab. Dieselbe schmolz, in naher Uebereinstimmung mit den Angaben Sal-kowski's <sup>1)</sup>, bei 82,5°; mit Alkali gab sie eine tief blauviolette Färbung <sup>2)</sup>. Der Schmelzpunkt der daraus mit Salzsäure entstehenden *o*-Nitrophenyllessigsäure wurde bei 137,5° beobachtet. Der vom o-Nitrobenzylcyanid befreite Krystallkuchen bestand zum grössten Theil aus einer in Benzol löslichen Substanz, welche, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem und schliesslich aus Alkohol, in kurzen, dicken, häufig kugelförmig aggregirten, weissen Prismen vom Schmelzpunkt 110,5° erhalten wurde. Dieselbe besafs die Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}N_3O_4$ ; sie bildet sich, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, durch Condensation eines Moleküls o-Nitrobenzylcyanid mit einem Molekül o-Nitrobenzylchlorid unter dem Einfluss von Cyankalium, nach der Gleichung:  $(NO_2)C_6H_4-CH_2(CN) + CH_2Cl-C_6H_4(NO_2) = (NO_2)C_6H_4-CH(CN)-CH_2-C_6H_4(NO_2) + HCl$ , und ist als *Dinitromonocyandibenzyl* zu bezeichnen <sup>3)</sup>. Gegen Salzsäure war der Körper äufserst beständig. Durch Natron, oder besser kohlen-saures Kalium, wurde er in eine um die Elemente eines Moleküls Wasser ärmere *Verbindung*  $C_{15}H_9N_3O_3$  übergeführt, welche aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz ausfällt und dann aus Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 235 bis 238° krystallisirt; sie hat vermuthlich ihre Entstehung einer inneren Oxydation zu verdanken; es scheint in ihr nämlich das Imid einer Azoxysäure vorzuliegen <sup>4)</sup>. Dieselbe Substanz findet sich auch, an Menge zwar sehr zurück-tretend, in der ursprünglichen, von den krystallinischen Aus-scheidungen abgegossenen, wässerigen Lösung, eine Thatsache, welche durch den Kaliumcarbonatgehalt des verwendeten Cyan-kaliums leicht zu erklären ist. Der nach dem successiven Be-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1217. — <sup>2)</sup> Vgl. ähnliche Angaben von Czumpelik (JB. f. 1870, 803) und Perkin (JB. f. 1883, 767). — <sup>3)</sup> Ueber die analoge Synthese von Dinitrostilbenen vgl. die Arbeiten von Elbs, sowie Dem-selben und Bauer, diesen Bericht, S. 670 u. 671. — <sup>4)</sup> Vgl. Homolka, JB. f. 1884, 1038.

handeln jener Ausscheidungen mit heißem Wasser und Benzol schliesslich unlöslich verbleibende Rückstand, dessen Quantität ebenfalls nicht bedeutend war, löste sich auch in Alkohol nur wenig auf, besser in Eisessig, woraus er in gelben Prismen vom Schmelzpunkt  $190,5^{\circ}$  krystallisirte. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{22}H_{14}N_4O_5$ . Dieses *Condensationsproduct* entsteht unter dem Einfluß von Kaliumcarbonat aus je einem Molekül Dinitromonocyandibenzyl und o-Nitrobenzylchlorid, gemäß der Gleichung:  $C_2(CN)H_3(C_6H_4NO_2)_2 + CH_2Cl-C_6H_4NO_2 = C_{22}H_{14}N_4O_5 + HCl + H_2O$ , wie auch in diesem Fall durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde; es dürfte dabei wieder ein innerer Oxydationsproceß anzunehmen sein.

S. Gabriel und M. Koppe<sup>1)</sup> fanden, daß *Phenylnitromethan*,  $C_6H_5-CH_2NO_2$ , welches Ersterer<sup>2)</sup> aus der Dinatriumverbindung des Nitrobenzyloxyphthalids<sup>3)</sup> gewonnen hatte, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf circa  $150^{\circ}$  sich den rein aliphatischen, primären Nitroalkylen ganz gleich verhalte, also in Benzoësäure und Hydroxylamin gespalten werde. Mit alkoholischer Natronlauge gab das Phenylnitromethan einen weissen, krystallinischen Brei, der jedenfalls *Phenylnatriumnitromethan* enthielt, doch konnte letzteres nicht in reinem Zustande isolirt werden. *Phenyldibromnitromethan*,  $C_6H_5-CBr_2NO_2$ , wurde, allerdings gemengt mit etwas Phenylnitromethan, durch Einwirkung von Bromwasser auf die erwähnte *Dinatriumverbindung des Nitrobenzyloxyphthalids* erhalten, nach der Gleichung:  $\overline{O-CO-C_6H_4-C(O Na)-C Na(NO_2)C_6H_5} + 2 Br_2 = 2 NaBr + C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5-CBr_2NO_2$ . Es stellte eine beinahe farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch vor; mit Zinn und Salzsäure behandelt, ging es in Benzoësäure über. Bei dem Versuch, das entsprechende Dijodderivat durch Hinzufügen von Jod in Jodkaliumlösung zu der wässerigen Lösung der Dinatriumverbindung zu erhalten, resultirte an dessen Stelle eine aus Alkohol in nahezu farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $114^{\circ}$  krystallisirende *Verbin-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1145. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1493. — <sup>3)</sup> Im Original ist dieselbe als *Natriumverbindung des Nitrobenzalphthalids* bezeichnet.



ung  $C_7H_5NO$  oder  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ , welche sich als identisch mit dem von Koreff<sup>1)</sup> beschriebenen Oxydationsproduct des Diphenylglyoxims erwies. Der genannte Chemiker hatte begreiflicherweise die zweite Formel, entsprechend der Structur  $C_6H_5-\overline{C=NO-NO=C}-C_6H_5$ , angenommen, indessen könnte der Verbindung auch die erste Formel und die Structur  $C_6H_5-C\equiv N=O$  oder  $C_6H_5-\overline{C=N-O}$  zukommen. Durch die Bestimmung der Dampfdichte liefs sich das nicht entscheiden, da bei der Vergasung Umwandlung in das isomere *Phenylisocyanat* erfolgte<sup>2)</sup>.

E. Nölting und C. Geifsmann<sup>3)</sup> berichteten über *Nitro-p-xylol* und daraus zu erhaltende Amidoderivate. Durch 24stündiges Erwärmen von 20 g *p*-Xylol mit 80 g rauchender Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhielten Sie die beiden schon länger bekannten Dinitro-*p*-xylol<sup>4)</sup>, neben welchen das dritte, von Lellmann<sup>5)</sup> entdeckte Dinitroderivat nicht aufgefunden wurde, vermuthlich, weil der Versuch nicht mit gröfseren Materialmengen ausgeführt war. Das bei 94° schmelzende, „würfelförmige“<sup>6)</sup> *Dinitro-p-xylol* gab bei der Reduction ein in Nadelchen vom Schmelzpunkt 75° krystallisirendes *Diamido-p-xylol*, dessen *Hydrochlorid* mit Eisenchlorid kein Chinon, mit Natriumnitrit dagegen einen Körper vom Verhalten der Azimidoverbindungen lieferte; es lag also ein o-Diamin vor, und das entsprechende Dinitroderivat besitzt die Structur  $C_6H_2(CH_3)_{[1]}, NO_2_{[2]}, NO_2_{[3]}, CH_3_{[4]}$ . Von alkoholischem Ammoniak wurde letzteres erst im Rohr bei 150° angegriffen; das dabei entstehende, gelbe *Mononitroamido-p-xylol* ist noch nicht genauer untersucht. Das bei 124° schmelzende, Nadeln bildende *Dinitro-p-xylol* wurde zu einem *Diamido-p-xylol* reducirt, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5 bis 102,5° sublimirte, und dessen *Hydrochlorid*

---

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Chinone. — <sup>2)</sup> Diese interessante Umsetzung ist ganz analog der Reaction, durch welche Beckmann (dieser Bericht, Seite 670), vom Diphenylketoxim ausgehend, zum Benzophenylimidchlorid gelangte. (C. L.) — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 144. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1881, 399. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 772. — <sup>6)</sup> Die Krystallform ist monosymmetrisch; vgl. JB. f. 1882, 368, 463.

mit Natriumnitrit einen braunen Farbstoff, mit Diaziden chrysoïdinartige Producte und mit Nitrosodimethylanilin eine dem Toluylenblau von Witt<sup>1)</sup> homologe Verbindung erzeugte; alle diese Reactionen sprechen für ein m-Diamin; dem zu Grunde liegenden Dinitroderivat kommt daher die Constitution  $C_6H_2(CH_3[1], NO_2[2], CH_3[4], NO_2[6])$  zu. Diese Beobachtungen bestätigen somit die Resultate, zu welchen schon Lellmann (siehe oben) gelangt war. — Durch 16 stündiges Erwärmen von 20 g p-Xylol mit 80 g rauchender Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das *Trinitro-p-xylol*<sup>2)</sup> gewonnen; dasselbe schmolz bei 139 bis 140°. Es wurde durch drei Tage lang fortgesetztes Kochen mit alkoholischem Ammoniak in *Dinitro-p-xylidin* übergeführt, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 203° krystallisirte und bei der Elimination der Amidogruppe das m-Dinitro-p-xylol (vom Schmelzpunkt 124°) ergab, folglich die Structur  $C_6H(CH_3[1], NO_2[2], NH_2[3], CH_3[4], NO_2[6])$  zu eigen hatte.

F. Mayer<sup>3)</sup> reducirte *Trinitropseudocumol* durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung, welche Er dabei auf Siedetemperatur erhitzte. Durch diese kleine Abänderung des von Fittig und Laubinger<sup>4)</sup> befolgten Verfahrens gewann Er zwar nur eine Spur des von Diesen erhaltenen *Mononitropseudocumidins*, dafür aber, in einer Ausbeute von 50 Proc. der angewandten Substanz, eine *Säure*  $C_9H_{12}N_2SO_5$ , welche aus der mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung in gelblichweißen Blättern krystallisirte, in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff unlöslich war und bei circa 240° unter gleichzeitiger Verkohlung schmolz. Bei der Bildung dieser Säure, deren Constitution noch aufzuklären bleibt, handelt es sich offenbar um ein intramolekulares Oxydationsphänomen. Analysirt wurden noch das *Calcium*-, *Baryum*- und *Bleisalz*, ferner ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes *Reductionsproduct* der Säure, die betreffenden Formeln indessen noch nicht mitgetheilt.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 1174. — <sup>2)</sup> Fittig und Glinzer, JB. f. 1865, 537. —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 2312. — <sup>4)</sup> JB. f. 1868, 367.

E. Beckmann <sup>1)</sup> liefs auf *Diphenylacetoxim*,  $(C_6H_5)_2C=NOH^2)$ , welches Er durch eintägiges Kochen einer weingeistigen Lösung von Benzophenon mit dem Doppelten der stöchiometrisch erforderlichen Menge salzsauren Hydroxylamins in Nadelchen vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  gewonnen hatte, ein Gemenge von Phosphorpenta- und -oxychlorid einwirken. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, welche durch Kühlung, am besten mit Eiswasser, gemäfsigt wurde. Nach deren Vollendung wurde die Masse durch Destillation unter vermindertem Druck vom Phosphoroxychlorid befreit und sodann mit der sechs- bis achtfachen Menge Petroläther behandelt, die Lösung abgegossen und, zuletzt im Vacuum, eingedampft. Es hinterblieb ein Oel, welches zu farblosen, rhombischen Tafeln von stechendem Geruch und dem Schmelzpunkt  $41^\circ$  erstarrte. In diesen wurde das von Wallach <sup>3)</sup> entdeckte *Benzanilchlorid* (*Benzophenylimidchlorid*),  $C_6H_5-CCl=NC_6H_5$ , erkannt; das in erster Phase, nach der Gleichung:  $(C_6H_5)_2C=N(OH) + PCl_3 = POCl_3 + HCl + (C_6H_5)_2C=NCl$ , offenbar entstandene *Benzophenonchlorimid* hatte also eine Umlagerung im Sinne der Gleichung:  $C_6H_5-C(C_6H_5)=NCl = C_6H_5-CCl=N(C_6H_5)$  erfahren <sup>4)</sup>. Die Ueberführung des Diphenylketoxims in Benzanilchlorid gelang übrigens auch durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid allein, ohne Zusatz von Pentachlorid. Beim Uebergiessen mit 90 procentigem Alkohol gab das Imidchlorid bei  $161^\circ$  schmelzendes *Benzanilid*, mit Natriummalonsäureäther die von Just <sup>5)</sup> beschriebenen Condensationsproducte: *Anilbenzenylmalonsäureäther* (Schmelzpunkt  $75^\circ$ ) und  $\alpha$ -*Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -monocarbonsäureäther* (Schmelzpunkt  $264^\circ$  uncorr.).

K. Elbs <sup>6)</sup> brachte eine Notiz über die Bildung von o-Dinitrostilben,  $(NO_2)C_6H_4-CH=CH-C_6H_4(NO_2)$ , aus o-Nitrobenzyl-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 988. — <sup>2)</sup> Janny, JB. f. 1882, 758; V. Meyer, JB. f. 1883, 611; Spiegler, JB. f. 1884, 844. — <sup>3)</sup> und Hoffmann, JB. f. 1875, 673; siehe auch JB. f. 1876, 791. — <sup>4)</sup> Die Analogie dieses Vorganges mit dem von Gabriel und Koppe beobachteten Umlagerungsfalle ist bereits gelegentlich des Referates über Deren Abhandlung hervorgehoben worden; siehe diesen Bericht S. 668. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 952, 1343. — <sup>6)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 340.

*chlorid* durch Einwirkung von Kalilauge; eine Reaction, welche derjenigen ganz analog ist, vermittelt welcher Strakosch<sup>1)</sup> das p-Dinitrostilben erhielt<sup>2)</sup>. Genaueres über den neuen Körper wurde noch nicht berichtet, sondern nur mitgetheilt, daß derselbe durch F. Bauer weiter untersucht werde. — p-Dibromstilben konnte nach derartiger Methode nicht gewonnen werden; das *p-Monobrombenzylbromid* wurde beim Eingießen seiner alkoholischen Lösung in wässrige Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen mit alkoholischem Kali aber in *p-Monobrombenzylalkohol*, vom Schmelzp. 69°<sup>3)</sup>, und merkwürdigerweise *p-Monobrombenzoösäure-Aethyläther* umgewandelt, an welches letzteren Stelle man bei normalem Verlauf der Umsetzung p-Brombenzyl-Aethyläther hätte erwarten sollen. Der p-Brombenzoösäureester stellte eine farblose, leicht bewegliche, birnenartig riechende Flüssigkeit vor, welche ein höheres specifisches Gewicht als Wasser und unter einem Druck von 713 mm den Siedepunkt 236° (uncorr.) zeigte. Beim Verseifen, welches nur schwierig erfolgte, resultirte bei 248° schmelzende *p-Monobrombenzoösäure*.

Derselbe und F. Bauer<sup>4)</sup> führten auch eine Untersuchung über das *p-Dinitrostilben*,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH=CH--C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , aus. Bei der Darstellung desselben, sowie des als Ausgangsmaterial dienenden *p-Mononitrobenzylchlorids* verfahren Sie nach den Vorschriften von Strakosch<sup>5)</sup>, dessen Angaben über die Eigenschaften des p-Dinitrostilbens sich als exact herausstellten. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wurde ermittelt, daß 100 Thle. Schwefelkohlenstoff bei 17° 0,209 Thle., 100 Thle. Chloroform bei 19° 1,139 Thle. p-Dinitrostilben aufnehmen. In concentrirter Schwefelsäure löste dieses sich ziemlich leicht, wurde aber durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von Kaliumpermanganat wurde es kaum angegriffen, beim Erwärmen mit

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 376. — <sup>2)</sup> Ueber einen ähnlichen Condensationsvorgang vgl. Bamberger, dieser Bericht S. 666. — <sup>3)</sup> Jackson und Lowery haben den Schmelzpunkt dieses Alkohols zuerst (vgl. JB. f. 1877, 536) ebenfalls bei 69° beobachtet; später (siehe JB. f. 1880, 480) gab Ersterer jedoch dafür 77° an; vgl. auch JB. f. 1881, 395. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 343. — <sup>5)</sup> Vgl. das voranstehende Referat, sowie JB. f. 1873, 710.

Chromsäure in Eisessig dagegen zu *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt. In Pulverform zu dünner Schicht ausgebreitet, absorbirte es Bromdämpfe unter Bildung von *p*-Dinitrostilbendibromid,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , einer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger unlöslichen, weissen, krystallinischen Substanz, die bei der Analyse etwas zu niedrige Zahlen für den Bromgehalt gab. Beim Erhitzen schmolz das Bromid erst über  $300^\circ$ , spaltete jedoch schon von  $110^\circ$  an Bromwasserstoff ab. Durch Kaliumacetat in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung wurde es bei  $160^\circ$  in *p*-Dinitrohydrobenzoëndiacetat,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , umgewandelt, welches sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther ziemlich leicht löste und daraus in gelben Kryställchen erhalten wurde. Letztere bräunten sich bei  $210^\circ$  und schmolzen gegen  $340^\circ$ . Leider waren sie so wenig gut ausgebildet, daß es sich nicht feststellen liess, ob auch an diesem Derivat die interessante Isomerie der Hydro- und Isohydrobenzoëinverbindungen sich bethätige. Durch die, wie erwähnt, beim Erhitzen des *p*-Dinitrostilbendibromids eintretende Bromwasserstoffabspaltung entstand *p*-Dinitrotolan,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , welches in gelben, bei  $288^\circ$  schmelzenden Nadeln sublimirte; es wurde am vortheilhaftesten durch Erwärmen des Bromids mit Natronkalk auf  $180^\circ$ , Ausziehen der Masse mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether erhalten, aus welchem es sich in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers abschied. — Aus dem nach der Krystallisation des *p*-Nitrobenzylchlorids verbleibenden, *o*-Nitrobenzylchlorid enthaltenden Oele<sup>1)</sup> erhielten Elbs und Bauer durch Erhitzen mit ziemlich concentrirter, wässriger Kalilauge auf  $200^\circ$  zwei chlorfreie Säuren, von welchen die in gröfserer Menge auftretende gelb, die andere braunroth gefärbt war. Dieselben konnten noch nicht völlig von einander getrennt werden; immerhin wurde das Gemisch, in der Voraussetzung, daß die Verbindungen stellungsisomer mit einander seien, einer Analyse unterworfen, aus deren Ergebnissen indessen eine wahrscheinliche Formel nicht abzuleiten war.

<sup>1)</sup> Vgl. Nölting, diesen Bericht S. 665.

R. Anschütz und E. Romig<sup>1)</sup> kamen bei der Fortführung Ihrer Untersuchungen<sup>2)</sup> über die *Nitrirungsproducte aus unsymmetrischem Diphenyläthan*, welches letztere Sie nach der Vorschrift von Silva<sup>3)</sup> dargestellt hatten, zu folgenden Resultaten: Die bei 106 bis 107° schmelzenden, farblosen, prismatischen Krystalle der Formel  $C_{14}H_{13}NO_3$  sind als *Diphenyläthylenglycolmononitrit*,  $(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2(ONO)$ , zu betrachten. Die langen, hellgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt früher bei 79 bis 80° gefunden, jetzt aber als thatsächlich bei 87 bis 88° liegend erkannt wurde, besitzen die Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}NO_2$  und sind identisch mit der aus dem erstgenannten Product mittelst Acetylchlorids erhaltenen Substanz, deren Schmelzpunkt früher zu 86° angegeben wurde; sie sind als *Diphenylvinylnitrit*,  $(C_6H_5)_2C=CH(ONO)$ , aufzufassen. Die bei 149° (genauer 148 bis 149°) schmelzenden Krystalle endlich, von tiefgelber Farbe, scheinen nicht  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ , sondern  $C_{14}H_{10}N_2O_4$  zu sein, also, gleich der vorigen Verbindung, nicht mehr direct vom Diphenyläthan, sondern vielmehr vom Diphenyläthylen zu deriviren; sie stellen wahrscheinlich das *Diphenylnitrovinylnitrit*,  $(C_6H_5)_2C=C(NO_2,ONO)$ , vor, werden aber einstweilen kurzweg als „*Dinitrit*“ bezeichnet. Neben diesen Nitrirungsproducten tritt noch *Benzophenon* auf, welches aus jedem derselben durch Oxydation zu erhalten ist. Wie besondere Versuche lehrten, ist das Diphenyläthylenglycolmononitrit das primäre Einwirkungsproduct; aus ihm entsteht, durch Wasserentziehung, das Diphenylvinylnitrit; aus diesem erst in dritter Linie das „*Dinitrit*“. Das Diphenyläthylenglycolmononitrit wird mit der besten Ausbeute erhalten, wenn 1 Thl. Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 versetzt und das Gemisch nachher noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Diphenylvinylnitrit resultirt vorzugsweise dann, wenn 1 Thl. rauchende Salpetersäure in die nahezu siedende Lösung von 1 Thl. Diphenyläthan in, wie oben, 10 Thln. Eisessig eingetröpfelt wird; das sogenannte „*Dinitrit*“ endlich dann, wenn

1) Ann. Chem. 233, 327. — 2) JB. f. 1885, 672, 774. — 3) JB. f. 1834, 562.  
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1886.

2,5 Thle. der Salpetersäure zu der kochenden Lösung von 1 Thl. des Kohlenwasserstoffs in nur 2 bis 3 Thln. Eisessig hinzugegeben werden. — Das *Diphenyläthylenglycolmononitrit* gab keine Kaliumverbindung, wie dies ein wahres Nitroderivat jedenfalls gethan haben würde. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entstand Kaliumnitrit; daneben bildete sich aber nicht das entsprechende Glycol, sondern Benzophenon; ob die Methylengruppe in Form von Methylalkohol abgespalten war, wurde noch nicht festgestellt. — Das *Diphenylvinylnitrit* war in Petroläther schwer löslich und wurde aus seinen hiermit versetzten Lösungen in Aether und Benzol in meßbaren Krystallen gewonnen, welche nach Hintze dem rhomboëdrischen System angehören, das Axenverhältniß  $a : c = 1 : 1,0669$  aufweisen und die Flächen  $\propto P, + R$  und  $- R$  zeigen. Eine Kaliumverbindung zu geben, war es ebenso unfähig, wie das Diphenyläthylenglycolmononitrit; wie dieses lieferte es, mit alkoholischem Kali gekocht, Kaliumnitrit und Benzophenon; Diphenylvinylalkohol, resp. Diphenylacetaldehyd, wurde nicht beobachtet. Auffallend beständig verhielt das Diphenylvinylnitrit sich gegen Salzsäure, durch welche es bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  nicht angegriffen wurde. Es scheint mit Benzophenon gelbe, tafelförmige *Mischkrystalle* geben zu können, welche nach Hintze monosymmetrische Axenstellung besitzen. — Das „*Dinitrit*“ konnte auch aus *unsymmetrischem Diphenyläthylen*, welches nach dem Verfahren von Demole<sup>1)</sup> bereitet war, durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten werden. Aus Alkohol schoß es in tiefgelben, dicken Nadeln an; in Petroläther war es fast gar nicht löslich und krystallisirte aus einer mit demselben vermischten Lösung in Aether oder Benzol in Tafeln, für welche die Messungen von Hintze das monosymmetrische System mit den Elementen  $a : b : c = 0,59862 : 1 : 0,81340$ ;  $\beta = 50^{\circ} 22'$  ergaben. Durch alkoholisches Kali wurde auch dieses Derivat unter Bildung von Kaliumnitrit und Benzophenon zersetzt, wobei außerdem geringe Mengen eines aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Nebenproductes entstanden. Beim

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 474.



Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumacetat lieferte das „Dinitrit“ direct *Benzophenonphenylhydrazid*<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Concentrirter Salzsäure gegenüber verhielt es sich andererseits ebenso resistent wie das Diphenylvinylnitrit, indem selbst bei 120° keine Einwirkung erfolgte. Durch Behandeln mit einer Lösung von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Alkohol<sup>2)</sup> wurde es zu *Diphenylacetonitril*,  $(C_6H_5)_2CH-CN$ , reducirt, welches prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 71 bis 72° bildete und unter 12 mm Druck bei etwa 181 bis 184° überdestillirte; daneben entstand noch ein offenbar polymeres *Isodiphenylacetonitril*,  $[(C_6H_5)_2CH-CN]_x$ , welches aus Alkohol, in dem es sich übrigens schwer löste, in Nadeln vom Schmelzpunkt 167 bis 169° zu erhalten war. Die Reduction des „Dinitrits“ (resp. „Nitronitrits“) zu dem Nitril verläuft vielleicht analog wie diejenige Reaction, durch welche Friedländer und Mähly<sup>3)</sup> von der  $\alpha$ -p-Dinitrozimmtsäure zum p-Amidophenylacetonitril gelangten. — Das Diphenylacetonitril wurde noch mittelst alkoholischer Kalilauge in *Diphenylacetamid*,  $(C_6H_5)_2CH-CONH_2$ , Blättchen vom Schmelzpunkte 165 bis 166°, sowie in die bereits durch die Untersuchungen von Jena<sup>4)</sup>, Symons und Zincke<sup>5)</sup>, sowie Friedel und Balsohn<sup>6)</sup> bekannte *Diphenylelessigsäure*,  $(C_6H_5)_2CH-COOH$ , übergeführt, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 147° gewonnen wurde. Die letztgenannten Chemiker hatten die Säure ebenfalls aus dem Nitril, dieses aus *Diphenylmonobrommethan* und Cyanquecksilber dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande isolirt. Anschütz und Romig wiederholten daher den betreffenden Versuch und fanden das so erhaltene Nitril durchaus identisch mit demjenigen aus dem „Dinitrit“.

A. F. Holleman<sup>7)</sup> untersuchte das feste *Nitrirungsproduct* (Schmelzpunkt 124 bis 125°) aus Cymol<sup>8)</sup>. Er erhielt dasselbe

1) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — 2) Vgl. Anschütz und Heusler, dieser Bericht S. 661. — 3) JB. f. 1883, 1186; vgl. auch die im JB. f. 1885, 1505 f. besprochene Abhandlung. — 4) JB. f. 1870, 708. — 5) JB. f. 1873, 636; f. 1874, 665. — 6) JB. f. 1880, 891. — 7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 184 (Ausz. aus einer der Acad. der Wissenschaften zu Amsterdam gemachten Mittheilung). — 8) Fittica, JB. f. 1878, 363; Landolph, daselbst 368; v. Gerichten, JB. f. 1877, 861; f. 1878, 435.

in einer Ausbeute von 12 bis 15 Proc. des angewandten Kohlenwasserstoffs und bestimmte die elementare Zusammensetzung zu  $C_9H_8NO_2$  <sup>1)</sup>. Ob dieser Ausdruck zugleich die Molekularformel darstelle <sup>2)</sup>, konnte auf dem Wege der Dampfdichtebestimmung nicht ermittelt werden, da bei 160° im Vacuum Explosion erfolgte. Die Entstehung von *p-Toluylsäure* durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Natron auf die Verbindung fand sich bestätigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure lieferte dieselbe ausser Ammoniak und einem aromatisch riechenden, in Wasser kaum löslichen *Oele* <sup>3)</sup> einen in farblosen, platten Nadeln vom Schmelzpunkt 159° krystallisirenden Körper, welcher sich weder in Kalilauge noch in Salzsäure, wenig in Alkohol, leichter in Benzol löste. Derselbe, nach der Formel  $C_{18}H_{18}O_2$  zusammengesetzt, verhielt sich wie ein *γ-Diketon*, indem er die nach Paal <sup>4)</sup> und Knorr <sup>5)</sup> von einem solchen ableitbaren Anhydrirungs- resp. Condensationsproducte gab. So wurde er durch Acetylchlorid in ein jedenfalls der Furfuranreihe angehörendes *Anhydroderivat*  $C_{18}H_{16}O$  übergeführt, welches in schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirte. Mit Ammoniumacetat und Essigsäure gekocht, erzeugte er eine gut krystallisirende, bei 197° schmelzende *Imidverbindung*  $C_{18}H_{17}N$ , welche beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure ein rothes Harz lieferte, sich also als ein Pyrrolabkömmling kennzeichnete. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 170° endlich resultirte eine krystallisirte *Schwefelverbindung* vom Schmelzpunkt 171°, welche mit Isatin und Schwefelsäure sich grün färbte; in dieser lag offenbar das entsprechende Thiophenderivat vor.

---

<sup>1)</sup> Hiermit sind v. Gerichten's Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff in ziemlicher Uebereinstimmung. — <sup>2)</sup> Derselbe muß zweifelsohne verdoppelt werden, um dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu genügen. (C. L.) — <sup>3)</sup> Dieses könnte vielleicht identisch sein mit dem von Widman und Bladin (dieser JB. S. 601) erhaltenen *p-Tolylmethylnketon*. (C. L.) Beiläufig sei noch erwähnt, daß die von Denselben anmerungsweise ausgesprochene Annahme, das feste Nitirungsproduct bestehe zum größten Theil aus *p-Toluylsäure*, offenbar auf einem Mißverständniß beruht. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 1288; f. 1885, 802 (mit Lederer) und 1201. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 948; f. 1885, 805.

E. Lellmann und A. Remy <sup>1)</sup> ist es gelungen, die Natur der durch Nitrirung des  $\alpha$ -Acetnaphtalids entstehenden *Mononitroacetnaphtalide* <sup>2)</sup> aufzuklären, wobei sich freilich herausstellte, daß die von Ersterem <sup>3)</sup> auf Grund von Versuchen W. Schweitzer's gemachten Mittheilungen durchweg der Berichtigung bedürfen. Sie erkannten in dem bei 171° schmelzenden Nitroacetnaphtalid <sup>4)</sup> eine *Molekülverbindung* gleicher Theile *p-Mononitro- $\alpha$ -acetnaphtalid*,  $C_6H_4=C_4(NH-C_2H_5O)_{\alpha[1]}H_2(NO_2)_{\alpha[4]}$ , Schmelzpunkt 190° <sup>5)</sup>, und *o-Mononitro- $\alpha$ -acetnaphtalid*,  $C_6H_4=C_4(NH-C_2H_5O)_{\alpha[1]}(NO_2)_{\beta[2]}H_2$ , Schmelzpunkt 199° <sup>6)</sup>. Wird die alkoholische Lösung dieser Molekülverbindung mit der (für den gesammten Acetylgehalt?) genau berechneten Menge in Wasser gelösten Kalihydrats kurze Zeit gelinde erwärmt, so wird nur das p-Nitroacetnaphtalid zerlegt; nach dem Erkalten scheidet sich das entstandene, bei 191° schmelzende *p-Mononitronaphtylamin* <sup>7)</sup> ab; aus dem Filtrate krystallisirt dann nach einigen Tagen das unangegriffene o-Mononitro- $\alpha$ -acetnaphtalid in gelben Nadeln aus. Letztere lieferten, in eisessigsaurer Lösung mit p-Nitro- $\alpha$ -acetnaphtalid gemischt, wieder die bei 171° schmelzende Molekülverbindung. Daß sie ein Orthoderivat repräsentiren, ging aus ihrem Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure hervor; hierdurch wurden sie in *Naphtylenäthenylamidin*,  $C_{10}H_8=[-NH-C(CH_3)=N-]$  <sup>7)</sup>, übergeführt, dessen *Hydrochlorid*,  $C_{12}H_{10}N_2.HCl$ , nach der Ausfällung des Zinns in farblosen Nadelchen auskrystallisirte. Diese Base ist bereits von Prager <sup>8)</sup> dargestellt worden; sie wurde als amorphe Masse erhalten und zeigte keinen scharfen Schmelz-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 796. — <sup>2)</sup> Vgl. auch Meldola, JB. f. 1885, 750. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 772. — <sup>4)</sup> Andreoni und Biedermann, JB. f. 1873, 441, 717. — <sup>5)</sup> Liebermann und Dittler, JB. f. 1874, 759 f.; Liebermann, JB. f. 1876, 403; vgl. auch Kleemann, dieser JB.: Amine der aromatischen Reihe. — <sup>6)</sup> Es ist dies diejenige Substanz, welche in der früheren Mittheilung Lellmann's irrthümlich als  $\beta$ -Nitronaphtylamin aufgefaßt war; identisch damit ist ferner das dort  $\gamma$ -Nitroacetnaphtalid genannte Derivat. — <sup>7)</sup> In der eben erwähnten Mittheilung irrthümlich als  $\beta$ -Naphtylen-diamin bezeichnet. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 913. Als identisch mit derselben würde sich vermuthlich auch das von Jacobson (JB. f. 1881, 647) erhaltene Aethenylnaphtylendiamin erweisen. (C. L.)

punkt. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , war ein krystallinischer Niederschlag; das flockige *Sulfat*,  $C_{12}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$ , schmolz bei  $269^\circ$ ; das *Pikrat*,  $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , bildete Nadeln oder Blättchen mit dem Schmelzpunkt  $242^\circ$ . Die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem o-Nitro- $\alpha$ -acetnaphthalid wurde am besten durch sechs Stunden langes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in berechneter Menge auf  $110^\circ$  erreicht; das gebildete o-Mononitro- $\alpha$ -naphtylamin<sup>1)</sup> schmolz bei  $144^\circ$ . Beim Kochen mit überschüssigem Kalihydrat lieferte es purpurrothe Nadeln der *Kaliumverbindung*,  $C_{10}H_6(OK, NO_2) \cdot H_2O$ , des bei  $128^\circ$  schmelzenden o-Mononitro- $\alpha$ -naphthols<sup>2)</sup>; durch Elimination der Amidogruppe aber das bis dahin noch unbekannte  $\beta$ -Mononitronaphthalin<sup>3)</sup>; durch Reduction mit der salzsauren Lösung von Zinnchlorür endlich o-( $\alpha$ - $\beta$ -)Naphtylendiamin<sup>4)</sup>. Letztere Base ist schon von Griess<sup>5)</sup> und Lawson<sup>6)</sup>, sowie kürzlich auch von Koreff<sup>7)</sup> beschrieben worden; sie wurde durch Zersetzung der mit Aether übergossenen Salze mittelst alkoholischen Ammoniaks und Eindunsten der Lösung in kaum gefärbten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $98,5^\circ$  lag. Das *Hydrochlorid* war nur schwer mit dem der Formel  $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$  entsprechenden Säuregehalt zu gewinnen; das *Sulfat* zeigte die Zusammensetzung  $2C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ . — Lawson (siehe oben) war unter Anderem auch von dem  $\alpha$ -Mononitro- $\beta$ -acetnaphthalid<sup>8)</sup> aus durch Entacetylierung und Reduction zu dem o-Naphtylendiamin gelangt. Lellmann und Remy wiederholten diesen Versuch und fanden die dabei resultirende Base mit der, wie oben beschrieben, erhaltenen ganz identisch. Das  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid wurde bei dieser Gelegenheit durch C. Klein krystallographisch untersucht, welcher für dasselbe das rhombische System mit dem Axenverhältniß  $a:b:c$

<sup>1)</sup> Von Lellmann früher als  $\gamma$ -Nitronaphtylamin bezeichnet. Dasselbe tritt an die Stelle des angeblich bei  $158^\circ$  schmelzenden Nitronaphtylamins von Liebermann und Dittler (siehe vorige Seite). — <sup>2)</sup> Es ist dies das  $\gamma$ -Nitronaphthol (Schmelzpunkt  $116^\circ$ ) der früheren Mittheilung. — <sup>3)</sup> Siehe das folgende Referat. — <sup>4)</sup> Vgl. Lellmann, dieser JB.: Amine der aromatischen Reihe. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 589. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1040, 1043. — <sup>7)</sup> Dieser JB.: Chinone. — <sup>8)</sup> Jacobson, JB. f. 1881, 478, 646; Liebermann und Jacobson, JB. f. 1882, 781.

= 0,4317:1:0,3971 feststellte. — Schliesslich bleibt noch zu erwähnen, dass durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf etwa 140° aus dem *p*-Nitro- $\alpha$ -acetnaphtalid das bei 144° schmelzende *p*-Mononitro- $\alpha$ -diacetnaphtalid,  $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\alpha[4]}]$  <sup>1)</sup>, aus dem *o*-Nitro- $\alpha$ -acetnaphtalid aber das bei 115° schmelzende *o*-Mononitro- $\alpha$ -diacetnaphtalid,  $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\beta[2]}]$  <sup>2)</sup>, bereitet wurde. — Die Orientirung über das behandelte Gebiet wird durch die folgende Uebersicht erleichtert werden:

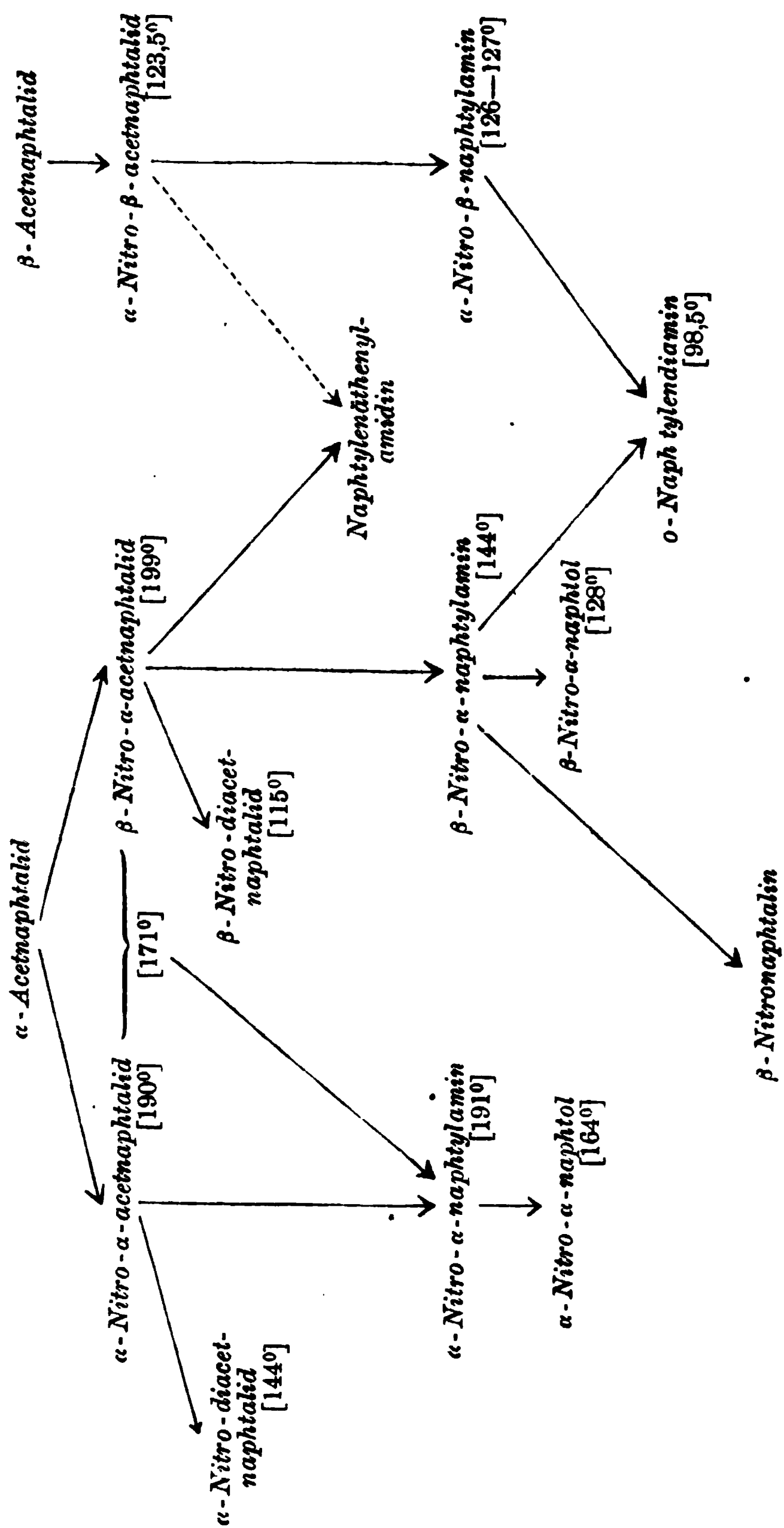
(Siehe folgende Seite.)

Dieselben <sup>3)</sup> erhielten das  $\beta$ -Mononitronaphtalin, indem Sie das im Vorstehenden angeführte  $\beta$ -Mononitro- $\alpha$ -naphtylamin mit Schwefelsäure und Aethylnitrit behandelten und den nach Beendigung der Reaction durch Zusatz von Wasser gefällten, flockigen Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirten. Das neue Nitronaphtalin bildete gelbe bis gelbbraune, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln von zimmtartigem Geruch. Es schmolz bei 79°, wodurch die Regel, dass der *Schmelzpunkt* eines  $\beta$ -Derivates des Naphtalins höher als derjenige der entsprechenden  $\alpha$ -Verbindung zu liegen pflegt, eine weitere Bestätigung fand. Durch Reduction mit granulirtem Zink und schwach verdünntem Eisessig lieferte es bei 112° schmelzendes  $\beta$ -Naphtylamin.

M. Ilinski <sup>4)</sup> erhielt eine als *Dinitrosonaphtalin*,  $C_{10}H_6(NO)_2$ , bezeichnete Verbindung, indem Er, im Anschluss an Seine Versuche über die Oxydation des Naphtalinoximimids <sup>5)</sup>, auch das *Naphtalin- $\alpha$ - $\beta$ -dioxim*,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$  <sup>6)</sup>, der Oxydation mit Brom oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung unterwarf. Der neue Körper, welcher auf dieselbe Weise fast gleichzeitig auch von Koreff <sup>7)</sup> dargestellt war, schied sich dabei in gelben Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die Form langer, bläsgelber Nadeln gebracht wurden. Er schmolz bei 127°; in Wasser war er nicht, in Alkohol, Aether

<sup>1)</sup> In der früheren Abhandlung als  $\delta$ -Nitroacetnaphtalid bezeichnet. —

<sup>2)</sup> Dasselbst  $\beta$ -Nitroacetnaphtalid genannt. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 236. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 349. — <sup>5)</sup> Dieser JB.: Phenole. — <sup>6)</sup> Goldschmidt und Schmid, JB. f. 1884, 970. — <sup>7)</sup> Dieser JB.: Chinone.



und Ligroin schwer, in Benzol leicht löslich. Auch durch Oxydation des Naphtalindioxims mit verdünnter Salpetersäure konnte er, wie es schien, gewonnen werden. Die weitere Oxydation des Dinitrosonaphtalins zu Dinitronaphtalin gelang dagegen nicht. Ueberhaupt deutete das ganze Verhalten dieser Substanz darauf hin, daß dieselbe wohl nicht eine eigentliche Nitroverbindung darstelle; ihre Structur dürfte vielmehr durch die Formel  $C_{10}H_6$   $=[-\overline{N-O-O-N}-]$  auszudrücken sein, wonach sie als eine Art *Azoxy*verbindung aufzufassen sein würde.

#### Amine der Fettreihe.

J. Walter<sup>1)</sup> berichtete über die Einführung der *Amidogruppe* mit Hülfe von *Natriumamid*. Er erhielt durch Leiten eines mit *Bromäthyl* beladenen, trockenen Wasserstoffstromes über eben geschmolzenes Natriumamid ein Amin, welches die Carbylaminreaction gab. Analog verhielt sich *Monobrombenzol* bei gleicher Behandlung.

J. Tafel<sup>2)</sup> berichtete über eine neue Darstellungsweise der *primären Aminbasen*, welche darin besteht, Ketone und Aldehyde mit Phenylhydrazin zu combiniren und die in theoretischer Ausbeute so erhaltenen Körper zu reduciren. Hierbei wird nach der Gleichung:  $R=N_2H-C_6H_5 + 4H = RH-NH_2 + C_6H_5NH_2$  neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin gebildet, ein Vorgang, welchen schon E. Fischer<sup>3)</sup> bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung beobachtet hat. Um die *Phenylhydrazinderivate* der *Ketone* und *Aldehyde* zu reduciren, behandelt man sie in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig. Bis jetzt wurde die Reaction beim *Aethylaldehyd* (*Acetaldehyd*),

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 132. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1924. — <sup>3)</sup> Dieser JB., S. 708 f.



*Oenanthol*, *Benzaldehyd*, *Zimmtaldehyd*, sowie beim *Aceton*, *Methylpropylketon* und *Acetophenon* ausgeführt und in jedem der Fälle die entsprechende Aminbase gewonnen. Das *Acetonphenylhydrazin* ergab 70 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem *Isopropylamin*, die anderen Körper geringere Mengen der betreffenden Amine. *Zimmtaldehydphenylhydrazin* giebt nicht das ungesättigte Amin,  $C_6H_5CH=CH-CH_2NH_2$ , sondern in Folge weiterer Reduction des letzteren *Phenylpropylamin*,  $C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2NH_2$ . — Um *Aethylamin*,  $C_2H_5NH_2$ , zu erhalten, wird 1 Thl. *Aethylidenphenylhydrazin*<sup>1)</sup> in 5 Thln. 96 proc. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit kleinen Portionen 2 proc. Natriumamalgam und Eisessig geschüttelt, doch so, daß letzterer stets im Ueberschusse bleibt. Zur Reingewinnung des *Aethylamins* gießt man die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, destillirt mit concentrirter Natronlauge, säuert das Destillat mit Schwefelsäure an und verdampft, wobei ein Theil des neben *Aethylamin* entstandenen *Anilins* entweicht. Der syrupöse Rückstand giebt beim Mischen mit viel gepulvertem Aetzkali unter heftiger Erwärmung *Aethylamin* (45 Proc. der theoretischen Ausbeute) aus, welches in einer Kältemischung condensirt werden kann. — Wird *Acetonphenylhydrazin* in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so entsteht wenig *Isopropylamin* neben viel *Ammoniak*. Mit Natriumamalgam dagegen läßt sich bei niedriger Temperatur das *Isopropylamin* ohne gleichzeitige *Ammoniak*bildung erhalten. Man löst 1 Thl. *Acetonphenylhydrazin* in 16 Thln. 96 proc. Alkohol, fügt  $2\frac{1}{2}$  Thle. Eisessig und das  $2\frac{1}{2}$ -fache der berechneten Menge an 0,67 proc. Natriumamalgam hinzu. Die Temperatur wird unter  $25^\circ$  gehalten, das gegen Ende der Reaction sich ausscheidende Natriumacetat durch erneuten Eisessigzusatz wieder gelöst. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei der Darstellung des *Aethylamins*. Die Ausbeute an ganz reinem *Isopropylamin* (Siedepunkt  $31^\circ$ ) betrug 70 Proc. der theoretischen. — Zur Darstellung des *Pentylamins*,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$ , löst man 1 Thl. *Methylpropylketonphenylhydrazin* in 10 Thln. Alkohol, setzt 25 Thle.

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 732.

2½ proc. Natriumamalgam und die nöthige Menge Eisessig in kleinen Portionen hinzu, schüttelt kräftig unter Kühlen und verfährt im Uebrigen wie oben, nur dafs das Gemisch von Pentylamin- und Anilinsulfat zur Entfernung von wenig beigemischtem Harz mit Aether gewaschen wird. Es ergaben sich 46 Proc. der theoretischen Menge an Pentylamin, welches Spuren von Anilin enthielt. Das Product siedete bei 89 bis 91° unter 755 mm Barometerstand (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Die Base bildet ein leicht bewegliches, stark ammoniakalisch riechendes, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbares Oel. Die Lösung in Wasser reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz von concentrirter Natronlauge die Base als Oel wieder ab. Unter den *Salzen* zeichnen sich das *Chlorhydrat* und das *neutrale Oxalat* durch ihr Krystallisationsvermögen aus. Das erstere wird aus einer Aetherlösung der Base durch alkoholische Salzsäure in seideglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadelchen ausgefällt. Das *neutrale Oxalat* scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz der berechneten Menge einer Oxalsäurelösung in Alkohol als dicker krystallinischer Niederschlag ab, welcher in warmem Alkohol leicht löslich ist und daraus in Blättchen krystallisirt. Auch überschüssige alkoholische Oxalsäure löst das Salz leicht. Aether schlägt dann das *saure Oxalat* in Blättchen nieder. Wasser nimmt beide Oxalate leicht auf. Das in hellgelben Nadelchen krystallisirende *Chloroplatinat*,  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ , wird sehr leicht von Wasser und heifsem Alkohol, etwas schwerer von kaltem Alkohol gelöst. — Um *Oenanthylamin* (*Heptylamin*),  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$ , zu bereiten, reducirt man *Oenantholphenylhydrazin* mit Natriumamalgam und Essigsäure, am besten zwischen 25 und 30°. Die Ausbeute belief sich auf 23 Proc. der theoretischen. Um die Sulfate des Oenanthylamins und Anilins von einander zu trennen, wurde das Gemisch mit kaltem Alkohol behandelt, welcher vorwiegend nur das Oenanthylaminsulfat löst. Die durch Alkali aus letzterem abgeschiedene freie Base nimmt man mit Aether auf und destillirt sie über Baryumoxyd. Sie siedete jetzt bei 153 bis 154°

bei 741 mm Barometerstand, während Hofmann<sup>1)</sup> für das aus Caprylsäure erhaltene Amin 153 bis 155° angab. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche *Chloroplatinat* wies den richtigen Platingehalt auf. — *Benzylamin*,  $C_7H_7NH_2$ , läßt sich aus *Benzylidenphenylhydrazin* mit Hülfe von Natriumamalgam und Essigsäure am besten bei 30 bis 40° darstellen. Nach dreistündiger Einwirkung wird mit 5 Vol. Wasser verdünnt, filtrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Dampf destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat versetzt man, nach starkem Einengen und Ansäuern, unter guter Abkühlung so lange mit salpetrigsaurer Natriumlösung, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Alkali an Aether kein Anilin (Chlorkalkreaction) mehr abgibt. Nach Beendigung der Reaction wird alkalisch gemacht und das Benzylamin mit Aether ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf destillirt. — Das seither noch unbekannte *Phenyläthylamin*,  $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$ , ergibt sich durch Reduction des *Phenylhydrazinacetophenons* (12 g), gelöst in Alkohol (50 g), mit 2½ proc. Natriumamalgam (325 g) und der erforderlichen Menge Eisessig bei 35°. Die Reingewinnung der Base geschah wie beim Benzylamin. Die Ausbeute betrug 46 Proc. der theoretischen, der Siedepunkt der Base 182 bis 185° bei 741 mm Barometerstand. Die Verbindung bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz starker Natronlauge die Base als Oel ab. Die letztere absorbirt an der Luft sehr begierig Kohlensäure, wobei ein krystallinischer, weißer, bei 96° schmelzender und in höherer Temperatur in sternförmig gruppirten Nadeln sublimirender Körper entsteht. Die *Salze* dieses Phenyläthylamins krystallisiren sehr gut. Das *Chlorhydrat* wird aus der Aetherlösung der Base durch alkoholische Salzsäure als Oel gefällt. Aus der Auflösung des letzteren in Alkohol scheidet sich auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung nach einiger Zeit das Salz in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus. Diese sind leicht in Wasser und Alkohol

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 471.

löslich, zerfließen nicht an der Luft und schmelzen bei  $155^{\circ}$ . Das *Sulfat*,  $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$ , resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit in farblosen, sternförmig gruppirten Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aus heißem Alkohol gut umkrystallisiren lassen und bei  $170^{\circ}$  schmelzen. Das *neutrale Oxalat* fällt aus der Mischung der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen der Componenten als dichter, weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Es löst sich schwer auch in heißem Alkohol, sehr leicht in Wasser und erscheint aus heißem, nur wenig verdünntem Alkohol in glänzenden flachen Nadeln. Aus deren Auflösung in überschüssiger alkoholischer Oxalsäure, welche letztere jenes Salz sehr leicht aufnimmt, fällt Aether das *saure Oxalat* in farblosen Blättchen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich. — *Phenyl-(normal)propylamin*,  $C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2NH_2$ , wurde durch Reduction einer heiß bereiteten und auf  $30^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 20 g *Zimmtaldehydphenylhydrazin* in 300 g Alkohol mit 50 g Eisessig und 700 g  $2\frac{1}{2}$  procentigem Natriumamalgam erhalten, welches letztere man in Portionen von 10 bis 20 g unter starkem Schütteln einträgt. Das nach einiger Zeit sich ausscheidende essigsäure Natrium ging auf Zusatz von 20 g Eisessig wieder in Lösung. Darauf wurde mit Natronlauge übersättigt, der Alkohol verjagt, mit Dampf die Base übergetrieben, das Destillat eingedampft und in der oben angegebenen Weise mit Hülfe von salpetrigsaurem Natrium von Anilin befreit. Das nach dem Versetzen mit Alkali in Aether übergehende braune Oel führt man zum Zwecke der Reinigung in alkoholischer Lösung in das *neutrale Oxalat* über, welches sich krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute an diesem betrug 30 Proc. der theoretischen Menge. Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, Aether und vorsichtig concentrirte Alkalilauge hinzugefügt, die Aetherlösung mit festem Aetzkali getrocknet, der Aether verjagt und die Base über Baryt destillirt. Sie siedete fast vollständig bei  $215$  bis  $216^{\circ}$  (uncorrigirt, 752 mm Barometerstand). Dieselbe zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, indem sie zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Kaltes Wasser löst die Base nicht sehr leicht,

Alkohol wie Aether dagegen in jedem Verhältnisse. Die wässerige, stark alkalisch reagirende Lösung giebt beim Kochen die Base ab.

P. van Romburgh<sup>1)</sup> machte die Einwirkung der *Wärme* auf die *salpetersauren Salze der Amine der Fettreihe* zum Gegenstande einer Untersuchung. — *Salpetersaures Dimethylamin* ergab beim Erhitzen auf 150 bis 170° eine Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff, während ein flüssiges Destillat überging und ein in starker Hitze explodirender, rothbrauner Rückstand in geringer Menge hinterblieb. Die obere Schicht des Destillates erwies sich als *Dimethylnitrosoamin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NO})$ <sup>2)</sup>. Sie siedete nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 153° (Thermometer im Dampf) unter 774 mm Druck (corrig.). Die Ausbeute betrug 53 bis 54 Proc. der theoretischen. Das zu dem vorstehenden Versuche verwendete Nitrat war durch Verdampfen seiner wässerigen Lösung gewonnen worden und besaß schwach saure Reaction. Läßt man ein solches Präparat einige Zeit in einer Atmosphäre von *Dimethylamin* liegen, wobei sich das Salz verflüssigt, und danach die aufgenommene überschüssige Base verdunsten, so findet bei 170° keine Gasentwicklung, sondern in der Nähe jener Temperatur eine Explosion statt. — Verdampft man eine Lösung von *Diäthylamin* in Salpetersäure mit einem geringen Ueberschusse an Base, bis die Temperatur sich auf 125° erhebt und erhitzt das im Exsiccator erkaltete *Nitrat* auf 170°, so erfolgt eine lebhafte Reaction, bei welcher die Temperatur der Masse auf 210° steigt, und es destillirt das Ganze über. Das Destillat scheidet mit Aetzkali das *Nitrosodiäthylamin* (*Nitrosodiäthylin* von Geuther<sup>3)</sup>) ab. Als das Erhitzen bei 150° vorgenommen wurde, stieg die Temperatur rasch auf 170°, es gingen Kohlensäure, Stickstoff, ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas und *Diäthyl-nitrosoamin* (Nitrosodiäthylamin),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{NO})$ , über. Letzteres ergab sich in guter Ausbeute. — Erhitzt man *salpetersaures Monomethylamin* längere Zeit auf 200°, so entweicht nur Stickstoff und es destillirt wenig über. Der Rückstand explodirt zuweilen. Er

---

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 246. — <sup>2)</sup> JB. f. 1875, 706; f. 1880, 567.  
— <sup>3)</sup> JB. f. 1863, 408.

giebt an Aether nichts ab. — Das syrupöse *salpetersaure Monoäthylamin* liefert beim Erhitzen ein brennbares Gas neben sehr wenig Kohlensäure. Gegen das Ende der Reaction entweichen reichlich Gase und Dämpfe. Das Destillat riecht nach Carbylamin. — *Salpetersaures Triäthylamin* zersetzt sich beim Erhitzen sofort. Die reichlich auftretenden Dämpfe riechen höchst unangenehm. — *Salpetersaures Tetraäthylammonium* zersetzt sich erst bei 230°, ohne zu schmelzen. Dabei verkohlt es und entwickelt wenig Kohlensäure, ein brennbares Gas und wahrscheinlich Stickstoff. Das Destillat zeigt Amingeruch.

A. Müller<sup>1)</sup> untersuchte die pyrogene Zersetzung der *Amine der Fettreihe*. Er liefs zu diesem Zwecke einen regelmässigen Strom des Dampfes der Amine durch ein leeres, in eine erhitzte Eisenröhre eingelegtes Porcellanrohr streichen, welches auf eine Länge von 32 cm erhitzt wurde. Das austretende Gas liefs Er durch Schwefelsäure von 20° B. gehen, dann durch Kalilauge von 40° B. Zuletzt wurde das Gas über Wasser in zwei Glasglocken aufgefangen. Vor Beginn des Versuches wurde der ganze Apparat mit Leuchtgas gefüllt, ebenso vertrieb Er schliesslich die Zersetzungsproducte durch Leuchtgas. Die angewandte Zersetzungstemperatur wurde am Schlusse der Versuche im Eisenrohre nach Herausnahme des Porcellanrohres bestimmt. Die untersuchten Amine waren die folgenden. *Mono-, Di- und Trimethylamin, Mono-, Di- und Triäthylamin, Monoamylamin* und ein Gemisch von 1 Mol. *Ammoniak* mit 2,65 Mol. *Aethylen*. Die entstandenen und auf 1 Mol. Amin bezogenen Mengen Blausäure, Ammoniak, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Aethylen, Acetylen und Benzol, sowie die Zersetzungstemperatur und -dauer stellte Müller in einer Tabelle zusammen, betreffs deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei. Er folgert aus den dort angeführten Resultaten, dass alle jene Zersetzungen endotherm seien. Wird 1 Mol. plötzlich in Bedingungen versetzt, unter welchen es nicht mehr bestehen kann, so erleidet es eine Reihe von Umwandlungen, in welchen die Verbindungen zwischen den Ato-

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 438.

men immer mehr und mehr verschieden von den ursprünglichen werden. Diese Umwandlungen setzen sich fort bis zur Bildung von unter den neuen Bedingungen stabilen Molekülen. Die zu diesen Umsetzungen verwendete Zeit muß die möglich kleinste sein, weil zwischen dem ursprünglichen Molekül und dem aus der Zersetzung hervorgehenden kein stabiler Gleichgewichtszustand für die jene Moleküle zusammensetzenden Atome besteht. Betreffs der weiteren in der Originalabhandlung enthaltenen Erörterungen sei auf dieselbe verwiesen.

S. Kolotow's<sup>1)</sup> Abhandlung über die Einwirkung von *Oxymethylen* auf *Amine* ist in Form einer Correspondenz auch in ein anderes Journal<sup>2)</sup> übergegangen. In letzterem ist die fehlerhafte Angabe enthalten, daß die Versuche sich auf Mono-, Di- und Trimethylamin u. s. w. erstreckt hätten, während in Wahrheit die entsprechenden äthylirten Basen verwendet wurden. Dies ergibt sich übrigens auch aus dem Zusammenhange.

O. Hinsberg<sup>3)</sup> besprach die Constitution der *Aldehydine* (*Aldehydinbasen*), für welche ihr Entdecker Ladenburg<sup>4)</sup> die allgemeine Formel  $C_xH_y=[\text{—}\text{N—CH(R)—N—CH(R)}\text{—}]$  aufgestellt hatte.

Hinsberg hat nun bewiesen, daß das *Tolubenzaldehydin*<sup>5)</sup> nicht die seither angenommene Formel  $C_7H_6=[\text{—}\text{N—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—N—CH(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{—}]$ ,

sondern die Formel  $C_7H_6=[\text{—}\text{N=C(C}_6\text{H}_5\text{)—N(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)=}]$  eines *benzylirten Anhydrobenzdiamidotoluols* hat, daß es also zur Classe der Amidine und speciell zu den Anhydrobasen gehört. Zur Ausführung dieses Beweises führt man das durch Zusammenschmelzen von (o-)m-p-Toluyldiamin<sup>6)</sup> mit Benzoësäure leicht zu erhaltende *Anhydrobenzoyldiamidotoluol* (Schmelzpunkt 240°) mit Hülfe von Benzylchlorid in das *Monobenzylderivat* über, welches sich mit dem Tolubenzaldehydin als identisch erwies. Es wurden 3 g Anhydrobenzoyldiamidotoluol mit etwa 10 ccm Benzol und 1,3 g Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden auf 160° erhitzt

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 776. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 253 (Corresp.) —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 2025. — <sup>4)</sup> JB. f. 1878, 454 ff. — <sup>5)</sup> JB. f. 1877, 482 (*Dibenzyltoluyldiamin*); f. 1878, 454. — <sup>6)</sup> JB. f. 1871, 715.



und die beim Erkalten abgeschiedenen grauen Krystallmassen nach Abgießen der Benzollösung mit Alkohol gewaschen. Dabei ging wahrscheinlich das Chlorhydrat des *dibenzylirten* Anhydrobenzoyldiamidotoluols in Lösung. Der Rückstand bildete das salzsaure Salz der unveränderten Anhydrobase. Die abgegossene Benzollösung enthielt das Tolubenzaldehydin, welches sich durch Abdampfen, zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Ueberführen in das salzsaure Salz, Zerlegen des letzteren mit Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren der Base aus Alkohol rein gewinnen liefs. Die erhaltenen farblosen, ziemlich grofsen Prismen des *Monobenzylanhydrobenzdiamidotoluols* oder *Tolubenzaldehydins*,  $C_{21}H_{18}N_2$ , schmolzen bei  $195^\circ$ , lösten sich kaum in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Das *salzsaure Salz*,  $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , bildete weifse, lange, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Salzsäure lösliche Nadeln. Auch die Eigenschaften des *Chloroplatinats* stimmten so vollständig mit denjenigen des Ladenburg'schen <sup>1)</sup> Tolubenzaldehydins überein, dafs an der Identität der beiden Körper nicht zu zweifeln ist. Daraus läfst sich folgern, dafs auch die übrigen Aldehydine substituirte Amidine sind, und dafs ihre Bildung gemäfs der Gleichung  $C_xH_y(NH_2)_2 + 2(CHO-R) = C_xH_y[-N=C(R)-N(CH_2R)-] + 2H_2O$  erfolgt.

A. T. Mason <sup>2)</sup> untersuchte, in wie weit die Reaktionsverhältnisse des *Aethylendiamins* und verwandter *Diamine* mit denen der aromatischen o-Diamine übereinstimmen. Mischt man jenes Diamin mit *Phenanthrenchinon* in warmer Eisessiglösung und setzt nach kurzer Zeit Wasser hinzu, so fällt eine krystallinische Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz lichtgelbliche, bei  $180,5^\circ$  schmelzende und bei hoher Temperatur unzersetzt übergehende Nadelchen bildet. Diese lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche schon beim mäfsigen Erwärmen oder durch Wasser schnell zersetzt werden. Die er-

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 454. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 112.

haltene *Base* hat die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\text{C}=\text{N}\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{N}=\text{C}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4$   
 $= \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Auch mit Benzil, Benzochinon und dioxyweinsaurem Natrium reagirt das *Aethylendiamin* leicht unter Bildung stickstoffhaltiger Körper. Mit Cyangas ergiebt es eine krystallinische Substanz.

L. Niemilowicz<sup>1)</sup> machte Mittheilungen „zur Kenntniss einiger *cholinartiger Verbindungen*“. Es wurde die Einwirkung von *Trimethylamin* auf Chloride [*Monochloraceton*<sup>2)</sup> und *Dichlorhydrin*] studirt, um derart möglicherweise neue *ptomainartige*<sup>3)</sup> *Substanzen* zu erhalten. — Da Trimethylamin und Monochloraceton bei directer Einwirkung zu heftig auf einander reagiren, so wurde das Chloraceton (1 Thl.) in trockenem, alkoholfreiem Aether (etwa 30 Thln.) gelöst und nach dem Kühlen durch Eis und Kochsalz trockenes Trimethylamin eingeleitet. Es schieden sich weisse, feine Kryställchen aus. Als die Gewichtszunahme etwa 20 Proc. mehr als die theoretische betrug, wurde die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen. Die mit Aether rasch vollständig ausgewaschenen Krystalle, welche stark hygroskopisch sind, lösten sich äusserst leicht in Wasser, leicht schon in der Kälte in absolutem Methyl- und Aethylalkohol. Das Product wurde als *Koprinchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , bezeichnet. Es konnte wegen seiner grossen Hygroskopicität nicht in zur Analyse genügend reiner Form erhalten werden. Eine etwa 10 procentige Lösung des Salzes giebt mit phosphormolybdänsaurem und phosphorwolframsaurem Natrium weisse Fällungen. Der durch concentrirte Tanninlösung hervorgerufene weisse Niederschlag löst sich in vielem Wasser auf. Jodjodkalium fällt braunroth. Der Niederschlag mit Jodwismuth-Jodkalium ist ziegelroth gefärbt. Bromwasser erzeugt eine gelbe Färbung. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Koprinchlorids fällt das *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NOCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , in gelbrothen, anscheinend monoklinen Nadeln von ziemlich lebhaftem Glanze aus. Zu einer krystallographischen Untersuchung

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 241. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 454. — <sup>3)</sup> Siehe z. B. JB. f. 1884, 1398 f.

eignete sich das Salz nicht. Dasselbe Salz wurde wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Für das *Koprinchlorid* leitet Derselbe aus der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes die Formel  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{--N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  ab. Aus einer salzsäurehaltigen Lösung des Koprinchlorids scheidet Goldchlorid bald das *Gold-doppelsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ONCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , in feinen, hellgoldgelben Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Salzsäure resultirten bei langsamem Verdunstenlassen dicke, stark glänzende Prismen, die bei  $139,5^\circ$  unzersetzt schmolzen und die von Palla krystallographisch untersucht worden sind. Die Krystalle sind nach der Axe  $c$  entwickelt. Meistens sind es Durchdringungs-zwillinge. Die beobachteten Flächen gehören den drei Pinakoiden an und sind genau unter  $90^\circ$  zu einander geneigt. Aus der optischen Untersuchung ergibt sich das pentasymmetrische System. Spaltungsproducte ließen sich nach Niemilowicz aus dem Koprinchloride nicht gewinnen. Es wurde versucht die Einwirkung von Baryumhydrat, Zinn und Salzsäure sowie feuchtem Silberoxyd. Das *schwefelsaure Koprin* ist äußerst zerfließlich. — S. Exner hat die physiologische Wirkung des Koprinchlorids studirt. Die Erscheinungen ähnelten sehr den von Curare hervorgerufenen, ohne aber mit diesem identisch zu sein. Die Nervenstämme und das Centralnervensystem werden erst in zweiter Linie afficirt. Die Muskeln werden kaum geschädigt, die Blutgefäße stark ausgedehnt. Das Herz schlägt noch lange Zeit nach Eintritt voller Bewegungslosigkeit aller willkürlichen Muskeln fort. Die Nervenenden der willkürlichen Muskeln werden direct functionsunfähig. — Bei der Einwirkung von *Trimethylamin* auf *Dichlorhydrin* erfolgen neben einander die beiden Reactionen:  $\text{CH}_2\text{Cl--CH(OH)--CH}_2\text{Cl} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 = \text{CH}_2\text{Cl--CH(OH)CH}_2\text{--N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl--CH(OH)CH}_2\text{Cl} + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 = \text{CH(OH)=[--CH}_2\text{--N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2$ . Das bei der ersten Reaction entstehende Product wurde *Sepinchlorid*, das bei der zweiten gebildete *Aposepinchlorid* genannt. Beide Producte riechen stark moschusartig. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge. Wenn trockenes

Trimethylamin (aus 4 g des Chlorhydrats) in eine gekühlte Lösung von *Dichlorhydrin* (6 g) in Aether eingeleitet und dann 48 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt wird, so resultirt eine weiße, glänzende, fein krystallinische Abscheidung der beiden Chloride, in welcher das Sepinchlorid stark vorwiegt. Als viel überschüssiges Trimethylamin bei sonst gleichem Operationsmodus angewandt wurde, entstand in vorwaltender Menge das Aposepinchlorid. Zur Trennung der beiden Chloride wurde das mit viel absolutem Aether gewaschene Gemisch derselben in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt. Dabei schied sich bald in rothgelben, matten, zu Drusen vereinigten Nadeln das *Chloroplatinat*,  $(C_6H_{15}ONCl_2)_2 \cdot PtCl_4$ , des *Sepinchlorides* aus. Die Mutterlauge ergab durch Einengen zunächst ein Gemisch der beiden Platindoppelsalze, zuletzt in glänzenden, röthlichgelben Körnern das *Chloroplatinat*,  $C_9H_{24}ON_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ , des *Aposepinchlorids*. Die vollständige Trennung der beiden Doppelsalze gelang durch systematisches, fractionirtes Umkrystallisiren. Das reine Chloroplatinat des Sepinchlorids bildet ein Aggregat kleiner, hellgelber, wasserfreier Schuppen, die kaum in kaltem Wasser, nicht sehr schwer in heißem, salzsäurehaltigem Wasser löslich sind. Das aus dem Sepinchlorid dargestellte *Golddoppelsalz*,  $C_6H_{15}ONCl_2 \cdot AuCl_3$ , ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus in dünnen Tafeln von fettigem Glanze ab. Es läßt sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und ist sehr beständig. Das Salz schmilzt unzersetzt bei 159 bis 162° (uncorr.). Das reine Chloroplatinat des Aposepinchlorides bildet morgenrothe, dünne, ziemlich lebhaft glasglänzende Tafeln. Nach E. Palla war eine krystallographische und eine genaue optische Untersuchung des Salzes nicht möglich. Die Krystalle sind doppelbrechend, nicht dichroitisch. Das Salz ist in wässriger Lösung etwas zersetzlich, wobei es Trimethylamin und das Chloroplatinat des Sepinchlorids liefert. In concentrirter Salzsäure erfolgt diese Spaltung nicht. Das *Chloraurat*,  $C_9H_{24}ON_2Cl_2 \cdot 2 AuCl_3$ , des Aposepinchlorids ist in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich. Es stellt ein sandiges, mattes, schwefelgelbes Krystallpulver vor, welches sich beim

Schmelzen zersetzt. — Die aus den resp. Platinsalzen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff abgeschiedenen *Chloride* des *Sepins* und *Aposepins* erschienen aus den eingedampften Filtraten in weissen Krystallen, deren Reingewinnung wegen ihrer grossen Hygroskopicität fehlschlug. Beide Salze geben die allgemeinen Alkaloidreactionen. Sie sind physiologisch viel weniger wirksam als das Koprinchlorid.

C. Vincent und J. Chappuis<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung der *Alkylchloride* auf Ammoniak und die *Methylamine* in der Kälte. Die angewandten Mengen der Reagentien wurden in gasförmigem Zustande genau abgemessen und gemischt, sodann die Mischungen durch Druck im Apparate von Cailletet<sup>2)</sup> verflüssigt. — *Methylchlorid* und Ammoniak (gleiche Volume) ergaben derart bei gewöhnlicher Temperatur und 25 atm. Druck zunächst eine gleichförmige Mischung, die sich rasch trübte. Nach 48 Stunden waren die beiden Körper fast total verschwunden und es fand sich vorwiegend Chlorammonium neben *salzsaurem Trimethylamin* in festem Zustande vor, sowie ferner etwas *salzsaures Monomethylamin*. Die Reaction läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:  $4 \text{NH}_3 + 4 \text{CH}_3\text{Cl} = 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$ . Läßt man dagegen in geschlossenem Gefässe eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol in der Kälte mit Chlormethyl stehen, so scheidet sich Chlorammonium in Krystallen ab und die Mutterlauge enthält nur *Tetramethylammoniumchlorid*. — Das aus *Methylchlorid* und *Monomethylamin* unter Druck, wie oben angegeben, erhaltene Product besteht aus *salzsaurem Monomethylamin* und *Tetramethylammoniumchlorid*. Es enthält weder Salmiak noch auch *salzsaures Di- oder Trimethylamin*. Der Vorgang entspricht der Gleichung  $3 \text{NH}_2(\text{CH}_3) + 3 \text{CH}_3\text{Cl} = 2 \text{NH}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl} + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . — Chlormethyl und *Dimethylamin* erzeugten *Tetramethylammoniumchlorid* und *salzsaures Dimethylamin*, nach:  $2 \text{NH}(\text{CH}_3)_2 + 2 \text{CH}_3\text{Cl} = \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . Salmiak bildete sich nicht. —

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 496; Compt. rend. 102, 436. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 56.

Chlormethyl und *Trimethylamin* lieferten ausschließlich Tetramethylammoniumchlorid, gemäß der Gleichung  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . Bei dieser Reaction wird viel *Wärme* frei. — *Aethylchlorid* ergab von den mit Chlormethyl erhaltenen völlig verschiedene Resultate, indem es bei gewöhnlicher Temperatur und unter 50 atm. Druck mit Ammoniak nicht reagierte. Auch beim Erhitzen auf  $175^\circ$ , wobei der Druck auf 70 atm. stieg, erfolgte keine Einwirkung. Ein geringer Zusatz von Alkohol blieb ohne Erfolg, wenn in der Kälte mit einem Druck von 50 atm. operirt wurde. In alkoholischer Lösung reagiren Aethylchlorid und Ammoniak langsam auf einander, unter Abscheidung von Krystallen. — Auch Chloräthyl und *Trimethylamin* (gleiche Volume) reagiren unter 50 atm. Druck nicht mit einander. — Ebenso wirkt *normales Propylchlorid* nur in alkoholischer Lösung, und zwar äußerst langsam, in der Kälte auf Ammoniak ein. — Dieser Unterschied im Verhalten des Chlormethyls gegenüber demjenigen des Aethyl- und Propylchlorids zu den Aminen findet eine Erklärung in der verschiedenen Constitution des Carbinols und der übrigen Alkohole.

C. Vincent<sup>1)</sup> beschrieb die qualitativen Reactionen wässriger Lösungen von *Dipropylamin* mit *Metallsalzen*. Es sei auf das Original verwiesen.

Derselbe<sup>2)</sup> berichtete über die *normalen Propylamine*. Er stellte ein Gemisch dar von *Mono-, Di- und Tripropylamin* durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Druck von 1 Thl. Propyljodid und 1,5 Thln. mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol, Verdampfen der Flüssigkeit und Destilliren mit Kalilauge. Die bis  $78^\circ$  übergehende Fraction enthielt vorwiegend das Mono-, die über  $78$  und bis  $156^\circ$  siedende vorwiegend das Di- neben wenig Tripropylamin. Die erstere Fraction gab nach Zusatz von Alkohol mit der geeigneten Menge Oxalsäureäthyläther unter starker Selbsterhitzung *Dipropyloxamid* (Schmelzpunkt  $161,5^\circ$  <sup>3)</sup>), welches sich beim Erkalten in großen Nadeln auschied. Dieser Körper

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 287. — <sup>2)</sup> Compt. rend 103, 208. — <sup>3)</sup> Wallach u. Schulze, JB. f. 1880, 522.

sublimirt leicht in langen Nadeln. Er löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol. Unter der Einwirkung von Kalilauge liefert er *normales Monopropylamin* (Siedepunkt  $49^{\circ}$  bei 758 mm Barometerstand, reducirt auf  $0^{\circ}$ ). Man mischt zu diesem Zwecke das Dipropyl-oxamid mit 1 Thl. Alkohol. — Die von  $78$  bis  $156^{\circ}$  übergegangene Fraction wurde mit Wasser versetzt, mit Salzsäure gesättigt und nach dem Verdampfen (schliesslich bei  $105^{\circ}$ ) der Rückstand mit 1 Thl. Natriumnitrit in concentrirter Lösung erhitzt, sodann die Flüssigkeit im Vacuum bis zur Trockne abdestillirt. Die auf dem Destillate schwimmende Oelschicht bestand aus *Nitrosodipropylamin* und *Tripropylamin*. Dieselbe wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und von Neuem im Vacuum destillirt, wobei das Nitrosodipropylamin,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NO}$ , überging, während reines schwefelsaures Tripropylamin zurückblieb. Das Nitrosodipropylamin ist eine hellgelbe, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche und bei  $205,9^{\circ}$  (corr., 758 mm Druck, reducirt auf  $0^{\circ}$ ) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,931 bei  $0^{\circ}$ . Das Nitrosodipropylamin löst sich sofort und unter Temperaturerhöhung in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade wird unter lebhafter Reaction Dipropylamin regenerirt und es entsteht chlorsalpetrige Säure. Das aus dem so gewonnenen Chlorhydrat durch Kalilauge abgeschiedene *normale Dipropylamin* siedet nach dem Trocknen über Aetzbaryt bei  $97,5^{\circ}$  (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf  $0^{\circ}$ ) und hat die Dichte 0,756 bei  $0^{\circ}$ . Es besitzt starken ammoniakalischen Geruch, brennt mit leuchtender Flamme und löst sich schwer in Wasser (4,86 Proc. bei  $23^{\circ}$ ), namentlich in der Hitze. — Das aus seinem obigen Sulfat abgeschiedene *normale Tripropylamin* siedet bei  $156,4^{\circ}$  (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf  $0^{\circ}$ ), löst sich fast nicht in Wasser (0,6 Proc. bei  $20^{\circ}$ ), riecht schwach ammoniakalisch, brennt mit stark leuchtender Flamme und hat bei  $0^{\circ}$  die Dichte 0,771.

E. Fischer und H. Koch<sup>1)</sup> haben *Harnstoffe* des *Trimethylen-* und *Aethylendiamins* dargestellt. Zur Gewinnung der ersteren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 222.



Base ist Ihre <sup>1)</sup> Methode empfehlenswerther, als die von Lellmann und Würthner <sup>2)</sup> befolgte, etwas von jener abweichende. Das *Pikrat* der Base ist schwer löslich und fällt aus wässerigen Lösungen der Base oder ihrer Salze auf Pikrinsäurezusatz als gelber voluminöser Niederschlag aus. Aus heissem verdünntem Alkohol erscheint es in feinen gelben Krystallen, die sich bei etwa 200° zersetzen. — Beide obige Basen fallen aus wässerigen Lösungen von Eisenchlorid das Oxydhydrat, von salpetersaurem Kobalt einen grünlichblauen, im überschüssigen Fällungsmittel mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid geben sie weisse, rasch krystallinisch werdende, in Wasser fast unlösliche Fällungen. Gegen Silbernitrat verhalten sie sich wie Ammoniak. Aus Kupfersulfatlösung fallen sie einen blaugrünen, im Ueberschusse der Basen mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. Alkohol scheidet aus einer solchen Lösung ein violettes krystallinisches Salz ab. Die Niederschläge mit Nessler's Reagens sind rein weiss. Die mit Kaliumwismuthjodid erzeugte schön rothe Fällung krystallisirt aus schwach angesäuertem heissem Wasser in Blättchen. — Eine neutrale Lösung der Salze des *Trimethylendiamins* reagirt mit salpetrigsaurem Natrium selbst in der Wärme anscheinend nicht. Auf Zusatz von wenig freier Salzsäure tritt aber sofort starke Gasentwicklung ein. Die trockene Base reagirt lebhaft mit Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge giebt sie keinen Isonitrilgeruch. In der Wärme erzeugt dieselbe mit Oxalsäureäthyläther ein in Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Product. — *Trimethylencarbamid*,  $C_4H_8N_2O$ , entsteht beim sechsstündigen Erhitzen von 74 Thln. (1 Mol.) trockenen Trimethylendiamins mit 118 Thln (1 Mol.) Aethylcarbonat in geschlossenem Rohre auf 180°; es scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln aus. Der aus heissem Alkohol umkrystallisirte Harnstoff schmilzt bei 260° und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Er wird leicht von Wasser, schwer von kaltem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Die neutral

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 606. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 784.

reagirende wässrige Lösung läßt beim Verdunsten den Körper in schönen farblosen Prismen krystallisiren und, ihn auf Zusatz starker Alkalilaugen in feinen Nadeln ausfallen. Salpeter- oder Oxalsäure fällt sie nicht. Wird das Carbamid mit 4 Thln. Kaliumdichromat, 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser einige Stunden unter Rückfluß erhitzt und die Lösung eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten feine, bei etwa  $275^{\circ}$  schmelzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung  $C_4H_4N_2O_2$  zu haben scheinen. — Nach der Gleichung  $2C_3H_6(NH_2)_2 + 2C_2H_5CO_2Cl = C_3H_6(NH_2.HCl)_2 + C_3H_6(NH-CO_2C_2H_5)_2$  entsteht aus *Trimethylendiamin* und *Aethylchlorocarbonat* glatt *Trimethylendiurethan*,  $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2$ , wenn eine Lösung des Chlorocarbonats in 10 Thln. absoluten Aethers mit einer ätherisch-alkoholischen Solution der Base versetzt wird, bis eine filtrirte Probe durch keins der Agentien gefällt wird. Das Filtrat vom salzsauren Trimethylendiamin hinterläßt das Urethan als ein nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Oel. Der Körper schmilzt bei  $42^{\circ}$ , siedet unter 30 mm Druck unzersetzt bei etwa  $210^{\circ}$ , löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroïn, fast nicht in Wasser. Derselbe wird leicht von verdünnten Säuren aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. Aus der Aetherlösung resultirt die Verbindung beim Verdunsten in schönen farblosen Prismen. Beim Erhitzen größerer Mengen der Substanz unter gewöhnlichem Druck entstehen unter heftiger Gasentwicklung u. a. das obige Trimethylencarbamid und Aethylcarbonat, anscheinend nach der Gleichung  $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2 = C_3H_6(NH)_2CO + CO(OC_2H_5)_2$ . — *Trimethylendicarbamid*,  $C_3H_6(NHCONH_2)_2$ , entsteht durch Umsetzung der neutralen Salze des Trimethylendiamins mit Kalium- oder Silbercyanat. Zweckmäßig erhitzt man eine verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem, frisch bereitetem Silbercyanat etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade, fällt aus dem Filtrate etwas Silber durch Schwefelwasserstoff, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem Alkohol aus. Letzterer läßt den Harnstoff in weißen, bei  $182^{\circ}$  schmelzenden Nadeln auskrystallisiren, welche sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Aether

lösen. — *Aethylencarbamid*,  $C_2H_4(NH)_2CO$ , bildet sich beim Erhitzen von Aethylendiamin mit Kohlensäure-Aethyläther auf  $180^\circ$ . Der beim Erkalten in weissen Nadeln sich ausscheidende Harnstoff schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform bei  $131^\circ$ . Er löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether. *Aethylendiurethan*,  $C_2H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$ , wurde wie das entsprechende Trimethylendiaminderivat dargestellt. Das durch Destillation unter einem Druck von 30 mm gereinigte Product krystallisirte aus heissem Wasser in schönen, farblosen, bei  $112^\circ$  schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in selbst heissem Wasser. Mit Wasser erhitzt, schmilzt es weit unterhalb  $100^\circ$ .

L. Dobbin und O. Masson <sup>1)</sup> studirten die Einwirkung der *Halogene* auf *Salze des Tetramethylammoniums*. — Das Verhalten von Jod gegen Tetramethylammoniumjodid ist schon von Weltzien <sup>2)</sup> beschrieben worden. — Werden das trockene *Bromid* und *Chlorid* des Tetramethylammoniums mit alkoholischer *Jodlösung* geschüttelt, so resultiren Flüssigkeiten, die beim Verdampfen kleine Krystalle hinterlassen. Die aus dem Bromide erhaltenen waren orangefarbig, zerflossen etwas an der Luft und gaben dabei rasch Jod ab, indem das ursprüngliche Bromid hinterblieb. Die aus dem Chloride gewonnenen Krystalle waren hellgelb und verloren an der Luft rasch Jod, indem das Chlorid selbst als sehr zerfließliche Masse zurückblieb. — Krystalle von *Tetramethylammoniumjodid* werden in Contact mit *Bromdampf* sofort braun und entwickeln bei Berührung mit flüssigem Brom unter Zischen viel Wärme. Das breiförmige dunkle Product giebt in einem Luftstrome den Ueberschuss an Brom ab und hinterlässt eine harte, zinnoberrothe Masse. Diese wurde nach dem Waschen mit Aether aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirt. Die federförmigen, tief orangefarbenen Krystalle hatten die Zusammensetzung eines *Tetramethylammoniumdibromjodides*,  $(CH_3)_4NJ.Br_2$ . Der Körper ist beständig, zerfließt nicht an feuchter Luft, löst sich fast nicht in Wasser und ist auch gegen dieses beständig. Kalter,

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 846. — <sup>2)</sup> JB. f. 1856, 524.

absoluter Alkohol nimmt ihn schwer, heißer mäßig leicht auf. Die Verbindung schmilzt bei  $190^{\circ}$  mit ganz schwacher Zersetzung. Erst in beträchtlich höherer Temperatur treten Joddämpfe aus. Mit Ammoniaklösung geben die Krystalle eine fast schwarze, beim Trocknen explodirende Masse, während Ammoniakgas die Krystalle bei längerer Einwirkung in die fast farblose *Verbindung*  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{Br}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  überführt. Letztere giebt an der Luft in einigen Tagen das gesammte Ammoniak ab, indem wieder das Dibromjodid entsteht. — Das *Tetramethylammoniumjodid* wird in einem trockenen *Chlorstrome* zunächst dunkel, dann rasch hellgelb. Zur Vollendung der Reaction wurde im Wasserbade erhitzt, wobei eine heftige Einwirkung erfolgte, die erhaltene hellgelbe Masse gepulvert und nochmals in der Hitze mit Chlor behandelt. Aus der Lösung des Productes in heißem Alkohol schieden sich beim Erkalten gelbe, federförmige Krystalle von *Tetramethylammoniumdichlorjodid*,  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{Cl}_2$ , aus. Dieses ist luftbeständig, zersetzt sich aber zum großen Theile in alkoholischer Lösung bei längerem Stehen, viel rascher beim Erhitzen. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei  $216$  bis  $220^{\circ}$ . Mit Ammoniakflüssigkeit giebt es eine dunkle, explosive Substanz (*Jodstickstoff?*). Trockenes Ammoniakgas wirkte viel langsamer und weniger vollständig auf das Dichlor- als auf das Dibromjodid (siehe oben) ein. Dabei wurde der Körper sofort dunkelolivengrün, dann rasch graulichgrün. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit ließen die Masse oberflächlich cacaofarbig werden. Die *Verbindung*  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  wurde nicht gewonnen. Weltzien<sup>1)</sup> hatte durch Umkrystallisiren von *Tetramethylammoniumtrichlorjodid*,  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{Cl}_3$ , aus Wasser eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung des obigen Dichlorjodides erhalten. — *Chlorjod* reagirt mit festem *Tetramethylammoniumbromid* unter Zischen. Das mit Aether gewaschene und aus heißem Alkohol krystallisirte Product erwies sich als das obige Tetramethylammoniumdichlorjodid und nicht als das erwartete *Tetramethylammoniumchlorbromjodid*,  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{BrCl}$ . — *Tetra-*

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1856, 525.

*methyllummoniumbromid* und *-chlorid* werden in Berührung mit *Bromdampf* rasch orangebraun, dann allmählich halbflüssig, später wieder etwas fester. Beim Ueberführen von Luft wurden die Producte zunächst wieder halbflüssig und dunkelbraun, indem rasch Brom entwich, später theilweise wieder fest. Die noch halbflüssigen Massen erstarrten in Contact mit Aether sofort. Durch späteres Lösen in Alkohol und Verdunsten im Vacuum resultirten gelbliche Krystalle. Die *Verbindungen* waren sehr unbeständig. Sie gaben an feuchter Luft rasch Brom ab und wurden farblos. Der so aus dem Chloride hervorgehende Rückstand war farblos und sehr zerfließlich, der aus dem Bromide erhaltene weniger hygroskopisch. Beide obige *Additionsproducte* wurden durch Berührung mit Ammoniaklösung dunkler und lösten sich später unter schwacher Gasentwicklung auf. — *Chlorgas* wirkte auf *Tetramethylammoniumbromid* und *-chlorid* nur langsam ein, ohne das äußere Ansehen der letzteren wesentlich zu verändern. Nach längerer Einwirkung gaben beide Producte an der Luft nur wenig Chlor ab. Beim Befeuchten mit Wasser gab das Product aus dem Bromide keine Gasblasen aus, es wurde aber dunkler. Das Product aus dem Chloride entwickelte mit Wasser etwas Chlor. Beide *Additionsproducte* zerflossen an feuchter Luft rasch. — Läßt man auf trockenes *schwefelsaures Tetramethylammonium* einen mit *Bromdampf* beladenen Luftstrom einwirken, so wird ersteres sofort braun und absorbirt begierig Brom, ohne vollständig flüssig zu werden. Der Bromgehalt des Productes war nach eintägiger Behandlung ein viel größerer als der Formel  $[(CH_3)_4N]_2SO_4 \cdot Br_2$  entsprochen haben würde und war nach 17 tägigem Verweilen über Aetzkali im Exsiccator noch nicht vollständig bis zu jenem Betrage herabgesunken. — In einem trockenen Chlorstrome wurde das Sulfat rasch hellgelb, ohne zu zerfließen. Das Product zerfloß an der Luft rasch und gab dabei etwas Chlor ab. In Wasser löste es sich sehr schnell auf, indem wenig Chlor austrat. — *Tetraäthylphosphoniumjodid*,  $(C_2H_5)_4PJ$ , wird im *Bromdampf* sofort röthlichbraun, später dunkelbraun und flüssig. Beim Entweichen des überschüssigen Broms erstarrt das Product zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht in

kaltem Alkohol löst und daraus in glänzenden, orangegelben Krystallen erscheint.

A. Ladenburg<sup>1)</sup> berichtete weiter über *Pentamethyldiamin*<sup>2)</sup>, sowie ferner auch über *Tetramethyldiamin*. — Bei der früher von Demselben<sup>2)</sup> angegebenen Darstellung des Pentamethyldiamins durch Reduction von *Trimethylencyanür* kann man das direct gewonnene Chlorhydrat durch Waschen mit kaltem absolutem Alkohol von salzsaurem Piperidin befreien, mit concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzen, das Flüssigbleibende abgießen und über Kali trocknen. Die reine Base ist in Aether fast unlöslich. Aus diesem Grunde gelingt der frühere Abscheidungsmodus der Base nur dann, wenn das rohe salzsaure Salz nicht weiter gereinigt worden ist, indem dann das der Base beigemischt bleibende Piperidin den Uebergang derselben in den Aether erleichtert. Das *salzsaure* Pentamethyldiamin löst sich sehr schwer in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das reine Pentamethyldiamin siedet bei 178 bis 179°. Es erstarrt in einer Kältemischung sofort zu Krystallen, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Das *Goldsalz* erscheint in schönen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Auch das *Pikrat* und das *Quecksilberchloriddoppelsalz*,  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$ , lösen sich leicht und krystallisiren. Das Chlorhydrat läßt auf Zusatz von Jodjodkalium sofort das aus Alkohol in schönen, fast schwarzen, kaum in kaltem, dagegen in heißem Wasser löslichen Krystallen sich abscheidende *Perjodid* ausfallen. Die Base erwies sich identisch mit dem *Cadaverin* von Brieger<sup>3)</sup>. *Aethylencyanür* wird durch Natrium und Alkohol in weit weniger glatter Weise reducirt als das Trimethylencyanür. Es ergiebt sich mehr Ammoniak und weniger *Tetramethyldiamin*,  $C_4H_{12}N_2$ , ferner in geringer Menge *Pyrrolidin*<sup>4)</sup>. Die Reduction ist bei nicht zu hoher Temperatur auszuführen und die Neutralisation der Destillate mit Salzsäure genau vorzunehmen. Das alkoholische Destillat enthält vorwiegend Ammoniak, das wässerige Tetramethyldiamin. Das rohe Chlor-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 780; Compt. rend. 103, 809. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 778, 817, 1681. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1732. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 799.

hydrat,  $C_4H_8N_2H_4 \cdot 2HCl$ , des letzteren krystallisirt man wiederholt aus 85procentigem Alkohol, wobei es in tafelartigen, weichen Krystallen resultirt. Die freie, durch Destillation des Salzes mit etwas concentrirter Kalilauge und festem Aetznatron gewonnene Base ergab nach dem Entwässern mit Aetzkali bei der Destillation unterhalb  $150^\circ$  anscheinend etwas Pyrrolidin. Das reine Tetramethyldiamin siedet bei  $158$  bis  $160^\circ$ . Es ist eine farblose, bei niedriger Temperatur leicht krystallinisch erstarrende, bei  $23$  bis  $24^\circ$  wieder schmelzende Flüssigkeit von sehr starkem Piperidingeruch, die rasch Kohlensäure anzieht, an der Luft etwas raucht und sich in Wasser leicht löst. Die Base vermag die stärksten Säuren zu neutralisiren. Das hübsch krystallisirende *Sulfat* ist nicht zerfließlich. Das *Chloroplatinat*,  $C_4H_8N_2H_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , resultirt aus nicht zu verdünnter wässeriger Flüssigkeit in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Golddoppelsalz* bildet gelbe Prismen, das schwer lösliche *Pikrat* seideglänzende, verfilzte, dünne gelbe Nadeln. Jodjodkaliumsolution erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats einen undeutlich krystallinischen Niederschlag; Quecksilberchlorid und Cadmiumkaliumjodid fallen nicht. — Zur Isolirung des bei der Reduction des Aethylencyanürs als Nebenproduct auftretenden *Pyrrolidins* (S. 701) wurde die wässerige Lösung des rohen salzsauren Tetramethyldiamins mit Natron versetzt, mit Aether extrahirt, dieser mit Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure wässerige Lösung ergiebt nun nicht das schwer lösliche Chloroplatinat des Tetramethyldiamins, sondern das äußerst leicht lösliche Platinsalz des Pyrrolidins. Andererseits lieferte sie das schwer lösliche, sehr bald krystallinisch erstarrende, ölige *Golddoppelsalz*,  $C_4H_8NHCl \cdot AuCl_3$ , welches nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zersetzung bei  $206^\circ$  schmolz. Nach dieser Bildungsweise ist das Pyrrolidin als *Tetramethylenimin*,  $(CH_2)_4NH$ , aufzufassen. — Auch Monocyanüre lassen sich in der angegebenen Weise zu Aminen reduciren. *Benzylcyanid* liefert derart in guter Ausbeute *Phenyläthylamin*, dessen Siedepunkt Ladenburg zu  $194,5$  bis  $195^\circ$  statt  $193^\circ$  fand. — Oldach führte analog das *Cyanäthyl* in *Propylamin* über, welches in dieser Weise leicht darstellbar ist.



Wiederholte Versuche, aus dem *Aethylendiamin* das *Aethylenimin*,  $C_2H_4NH$ , zu gewinnen, waren seither erfolglos.

A. Ladenburg<sup>1)</sup> hat die Identität des *Pentamethyldiamins*<sup>2)</sup> mit dem *Cadaverin*,  $C_5H_{14}N_2$ , von Brieger<sup>3)</sup> constatirt. Die von Bocklisch<sup>4)</sup> angegebene schwache Blaufärbung des Cadaverins mit Ferricyankalium erhielt Ladenburg mit keiner der Basen. — Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*,  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$ , des Pentamethyldiamins wurde durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pentamethyldiaminchlorhydrat als krystallinischer Niederschlag erhalten. Brieger (a. a. O.) hatte aus alkoholischer Lösung das Salz  $C_{15}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$  gewonnen. Wie das Pentamethyldiamin<sup>5)</sup> liefs sich auch das Cadaverin in *Piperidin* überführen. Die physikalischen Eigenschaften, sowie die Reactionen des Cadaverins und Pentamethyldiamins stimmten völlig überein.

T. Langelli<sup>6)</sup> besprach das *Trimethylpropylammoniumjodid* und die Zersetzungsproducte des entsprechenden *Hydrates* durch Hitze. — Ersteres wurde durch langsames Vermischen einer Lösung von Propylamin (10 g) in Methylalkohol (2 Vol.) mit Jodmethyl (30 g) unter Kühlen durch fließendes Wasser und schliesslichem einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Nach dem Verdampfen löst man in Wasser, behandelt mit überschüssigem festem Aetzkali und destillirt mit Wasserdampf, bis nichts alkalisch reagirendes mehr übergeht. Dabei ergab sich im Destillate eine wässerige Flüssigkeit neben einem Oele (Propylamin und Methylpropylamin). Aus dem Destillationsrückstande schied sich Trimethylpropylammoniumjodid,  $(C_3H_7)(CH_3)_3NJ$ , als schweres Oel ab. Letzteres erstarrte in der Kälte und lieferte nach dem Absaugen, durch Lösen in kaltem, absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether, das Jodid als krystallinisches weißes Pulver. Dasselbe erschien aus Alkohol in langen, bei  $190^\circ$  schmelzenden Nadeln. Aus dem Jodide ergab sich durch

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2585. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 778; dieser JB., vorige Abhandlung. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1732. — <sup>4)</sup> Dasselbst. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 817, 1681. — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 385.

Zersetzen mit Wasser und Chlorsilber, Verdampfen des Filtrates, Aufnehmen des weissen krystallinischen *Chlorides* mit wenig Wasser und etwas Salzsäure, sowie Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $[C_3H_7(CH_3)_3NCl]_2.PtCl_4$ , als gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Die Reaction zwischen Propylamin und Jodmethyl war nach der Gleichung  $4C_3H_7NH_2 + 4CH_3J = C_3H_7(CH_3)_3NJ + C_3H_7NH(CH_3).HJ + 2C_3H_7NH_2.HJ$  verlaufen. — Aus dem Trimethylpropylammoniumjodide wurde das *Hydrat*,  $C_3H_7(CH_3)_3N(OH)$ , durch Behandeln des ersteren in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd und Verdampfen des stark alkalisch reagirenden Filtrates zur Syrupconsistenz gewonnen. Bei der Destillation dieser Ammoniumbase traten Propylen,  $C_3H_6$ , und Trimethylamin auf. Das Propylen wurde durch Darstellung des Dibromides,  $C_3H_6Br_2$ , als das normale erkannt.

A. Wohl<sup>1)</sup> hat Verbindungen von *Hexamethylenamin*,  $C_6H_{12}N_4$ <sup>2)</sup>, mit Alkyljodiden dargestellt. Ersteres wurde nach Hofmann's<sup>3)</sup> Vorgange durch Eindampfen einer wässrigen Formaldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak bereitet. Um rasch grosse Mengen einer reinen concentrirten *Formaldehydlösung* darzustellen, bedient man sich einer Methode, deren Princip auf der Beobachtung Baeyer's<sup>4)</sup> beruht, daß Methylal von Schwefelsäure sehr leicht in Methylschwefelsäure und eine lose Verbindung von Schwefelsäure mit Formaldehyd zerlegt wird, die schon in der Wärme in ihre Componenten zerfällt. Man mischt 1 Vol. käufliches *Methylal* unter Abkühlen langsam mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, läßt 2 Vol. Wasser hinzufließen und schüttelt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, indem man die geringen Mengen des sich schon dabei entwickelnden Formaldehyds in starkem, wässrigem Ammoniak auffängt. Sodann wird der gesammte gebildete Formaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1840. — <sup>2)</sup> Butlerow's Hexamethylenamin, JB. f. 1860, 429; f. 1867, 500. — <sup>3)</sup> In der JB. f. 1869, 502 citirten Abhandlung. — <sup>4)</sup> JB. f. 1873, 350.

und der unterhalb  $100^{\circ}$  siedende Theil des Destillates mit festem Kali versetzt, welches das unveränderte Methylal abscheidet. Die von letzterem getrennte Lösung wird fast neutralisirt und unter zeitweisem Zusatze einiger Tropfen Ammoniak langsam zum Syrup eingedampft. Letzterer Zusatz ist nöthig, weil sich sonst ein Theil des Hexamethylenamins zersetzen würde. Man nimmt den Rückstand mit heißem, absolutem Alkohol auf und läßt erkalten. Es scheidet sich alsdann das Hexamethylenamin,  $C_6H_{12}N_4$ , in schönen rhombischen Krystallen aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, ferner in etwa 7 Thln. heißem und 14 Thln. kaltem Alkohol. Den Schmelzpunkt des *Chlorhydrats* (vgl. Butlerow a. a. O.) fand Wohl zu  $188$  bis  $189^{\circ}$ . Außerdem wurde ein *Nitrat*, ein *Tartrat* und ein gelbes *Pikrat* dargestellt, welche sämmtlich aus Alkohol in Nadeln krystallisiren, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. *Hexamethylenaminmethyljodid*,  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3J$ , entsteht, wenn die Base in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl unter Druck fünf bis zehn Minuten lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt wird. Auch in der Kälte bildet sich der Körper schon. Bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung wird derselbe zersetzt und hinterläßt die Flüssigkeit alsdann beim Verdunsten ein jodhaltiges, nicht erstarrendes Oel. Die bei kurzer Einwirkung in 90 Proc. der theoretischen Ausbeute resultirenden weißen, seidenglänzenden Nadeln des Jodmethylats schmelzen unter Zersetzung bei  $190^{\circ}$ . Sie lösen sich leicht in Wasser, schwerer in heißem, kaum in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung ist das Jodhydrat einer Base, da salpetersaures Silber schon in der Kälte alles Jod ausfällt. Die wässrige Lösung reagirt neutral und wird beim Eindampfen nicht zersetzt. Durch Schütteln mit Chlorsilber giebt sie fast sofort das *Chlormethylat*, welches zwar auch neutral reagirt, aber schon weniger beständig ist. Das *Chloroplatinat*,  $(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein sehr beständiges, hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, vom ungefähren Schmelzpunkt  $205^{\circ}$ . Ueberschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Siedehitze das Jodmethylat, wobei Oxy-

methylen auftritt. Nach dem Verdampfen ergibt sich schwefelsaures Ammonium und das Sulfat einer primären *Base*. Silberoxyd macht eine wässrige oder alkoholische Lösung des Jodmethylats sofort stark alkalisch. Wird die alkoholische Flüssigkeit nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler destillirt, so enthält das Destillat ein primäres Amin (Methylamin?) und die rückständige Flüssigkeit erhebliche Mengen Hexamethylenamin. Analog dem Silberoxyd wirken verdünnte Alkalilaugen schon in der Kälte auf das Jodmethylat ein. Letzteres bildet mit Brom und Jod eine ganze Reihe von Additionsproducten. — Mit Aethyljodid reagirt Hexamethylenamin in absolut alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Erhitzt man fünf bis zehn Minuten hindurch auf 100°, so entsteht *Hexamethylenaminäthyljodid*,  $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_5J$ , in weissen, bei 133° schmelzenden Nadeln. Der Körper gleicht in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen sehr dem Jodmethylat. Er zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkte. — *Dihexamethylenaminmethylenjodid*,  $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot CH_2J_2$ , wurde durch zweistündiges Erhitzen der Componenten in Chloroformlösung auf 100° erhalten. Die ausgeschiedenen weissen, bei 165° schmelzenden Nadeln lösen sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Silbernitrat scheidet auch aus diesem Körper schon in der Kälte das gesammte Jod ab. Es liegt also das Jodhydrat einer zweisäurigen Base vor.

F. Tiemann<sup>1)</sup> setzte Seine<sup>2)</sup> Mittheilungen über *Glucosamin* fort. Erhitzt man 1 Thl. des Chlorhydrats mit 2 Thln. salzsaurem *Phenylhydrazin*, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 22 Thln. Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade, so ergibt sich *Phenylglucosazon*,  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ <sup>3)</sup>, wonach das Glucosamin der Ammoniakabkömmling eines Kohlenhydrats,  $C_6H_{12}O_6$ , wäre. Das resultirende Phenylglucosazon ist zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag; er schmilzt nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser unter 180°, erhält aber den richtigen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 49. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 606. — <sup>3)</sup> Vgl. E. Fischer, JB. f. 1884, 1403.

Schmelzpunkt ( $205^{\circ}$ ) nach dem Waschen mit wenig Aceton und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Aceton. *Bromwasserstoffsäures Glucosamin*,  $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$ , ergibt sich in krystallisirtem Zustande, wenn man Chitin in concentrirter Bromwasserstoffsäure löst, die überschüssige Säure verjagt, mit viel Wasser verdünnt, mit Thierkohle kocht und zur Krystallisation eindampft. Nach längerem Stehen resultirt eine dunkle Krystallmasse, die nach dem Waschen und Umkrystallisiren farbloses Salz ergibt. Dieses zersetzt sich in feuchtem Zustande beim Erwärmen an der Luft unter starker Bräunung, nicht mehr so nach successivem Waschen mit Alkohol und Aether. Das Salz bildet glänzende, anscheinend monosymmetrische, leicht in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether lösliche wasserfreie Prismen. Chitin wird auch von starker Jodwasserstoffsäure gelöst, doch erfolgt schon bei vorsichtigem Eindampfen starke Zersetzung, so daß *Jodwasserstoffsäures Glucosamin* sich nicht erhalten liefs. — Nach Angabe Desselben fand R. Wegscheider für wässerige Lösungen bei  $20^{\circ}$  die specifische Rotation des *salzsauren Glucosamins*  $(\alpha)_D = +74,64$  resp.  $70,61$ , je nachdem die Flüssigkeit  $5,1584$  oder  $2,5926$  Proc. des Salzes enthielt. Das specifische Rotationsvermögen fällt also mit Zunahme der Verdünnung. Letztere Thatsache hatte schon Ledderhose<sup>1)</sup> angegeben, wenn Er auch für die specifische Rotation des *salzsauren Glucosamins*, welche nach Ihm von der Temperatur ( $0$  bis  $21,5^{\circ}$ ) nicht abhängig ist, etwas niedrigere Werthe fand als Tiemann. Jener hatte für Gehalte der Lösungen von  $1,2476$ ,  $1,1043$  und  $0,6238$  g in  $25$  ccm, d. i.  $4,99$ ,  $4,42$  und  $2,50$  Proc.  $\alpha_{(D)}$  zu  $67,93$ ,  $68,00$  und  $68,53$ , für  $10$ - bis  $16,7$  procentige Lösungen  $\alpha_{(D)}$  zu  $69,2$  bis  $70,15$  gefunden. Es findet also nach Ledderhose bei stärkerer Verdünnung wieder ein Wachsen des specifischen Drehungsvermögens des *salzsauren Glucosamins* statt. — F. Tiemann<sup>2)</sup> hat ferner noch über das specifische Drehungsvermögen und die Krystallform des *bromwasserstoffsäuren Glucosamins* berichtet. Nach H. Landolt's Ermittlungen, welche mit

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 nicht übergegangen). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 155.

einem Halbschattenapparate mit Lippich'schem Polarisator vorgenommen wurden, ist das specifische Drehvermögen des Salzes in wässerigen Lösungen mit Gehalten von 22,555 resp. 12,505 resp. 5,312 Proc. beziehungsweise  $[\alpha]_D = 59,37, 59,63$  und  $60,23$ . Die Werthe wachsen also mit zunehmender Verdünnung. Aus obigen Zahlen ergibt sich für den Einfluß des Procentgehaltes ( $q$ ) der Lösung an Wasser auf die specifische Rotation die Formel  $[\alpha]_D = 55,21 + 0,053053q$ . Die Krystalle des Salzes sind nach A. Fock isomorph mit denen des Chlorhydrats<sup>1)</sup>. Das Krystallsystem ist das monosymmetrische:  $a:b:c = 1,5889:1:0,7786$ ,  $\beta = 85^\circ 30'$ . Die beobachteten Formen waren  $\infty P \infty (100)$ ,  $+ P \infty (\bar{1}01)$ ,  $+ 3 P \infty (\bar{3}01)$ ,  $\infty P 2 (210)$ ,  $- P (111)$  und  $+ P (\bar{1}\bar{1}1)$ , die Fundamentalwinkel  $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 67^\circ 34'$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 71^\circ 29'$  und  $(\bar{1}00):(\bar{3}01) = 35^\circ 37'$ . Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkommen nach  $(100)$ , die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie in letzterer Ebene und wenig gegen die Normale zu  $(100)$  geneigt.

E. Fischer<sup>2)</sup> erhielt bei der Reduction von *Phenylglucosazon*, welches aus Phenylhydrazin mit Dextrose oder Lävulose entsteht, leicht basische Producte, wie schon früher<sup>3)</sup> erwähnt wurde. Es ist nun gelungen, aus dem Reductionsproducte eine gut charakterisirte Base abzuscheiden, welche mit dem Glucosamin,  $C_6H_{13}NO_3$ , von Ledderhose<sup>4)</sup> isomer ist und daher als *Isoglucosamin* bezeichnet wird. Sie entsteht reichlich bei Ausführung der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak. Ihre Bildung läßt sich durch die Gleichung  $C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + 6H = C_6H_{13}NO_3 + NH_3 + 2C_6H_5NH_2$  ausdrücken. Zur Bereitung des Phenylglucosazons geht man zweckmäfsig vom Invertzucker statt von der Dextrose aus. Man erwärmt 100 g *Rohrzucker* mit 1 Liter Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, fügt 100 g Phenylhydrazin und 170 g essigsaures Natrium hinzu und erwärmt

<sup>1)</sup> Vgl. Bücking bei Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. 4, 142 (in den JB. f. 1880 nicht übergegangen). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1920. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1403. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 nicht übergegangen); vgl. auch JB. f. 1884, 606; diesen JB. S. 706 ff.

1½ Stunden weiter auf dem Wasserbade. Der sich ausscheidende gelbe krystallinische Niederschlag wird wiederholt mit Wasser und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen. Die erste wässerige Mutterlauge giebt bei nochmaligem zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine weitere Menge des Körpers. Die Gesamtausbeute an letzterem betrug etwa 80 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin. Zur Reduction des *Phenylglucosazons* suspendirt man dieses in einem Gemische von 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, trägt in die auf 40 bis 50° erwärmte Flüssigkeit allmählig circa 2½ Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig ein, indem man kräftig schüttelt. Sobald alles Phenylglucosazon in Lösung gegangen ist, wird filtrirt, die dunkelrothe Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt und das gelbe Filtrat unter stark vermindertem Druck bei nicht mehr als 50° sofort zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Alkohol giebt auf Zusatz von viel absolutem Aether eine dunkel gefärbte, syrupöse Abscheidung, die nach längerem Stehen größtentheils krystallinisch erstarrt. Die dabei sich ausscheidenden Krystalle (10 bis 12 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin) von *essigsaurem Isoglucosamin* werden mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, in sehr wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol wieder ausgefällt. Es resultirt so das *Acetat*,  $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$ , in schönen, farblosen, meist concentrisch gruppirten, feinen Nadeln. Dasselbe beginnt bei 135° sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Salze der Base mit Mineralsäuren krystallisiren schwierig. Das beim Verdampfen des essigsauren Salzes mit Salzsäure als Syrup sich ergebende *Chlorhydrat* wird leicht von Wasser, Alkohol und starker Salzsäure aufgenommen. Durch dieses Salz ist das Isoglucosamin vom Glucosamin gut zu unterscheiden. Das sehr leicht in Wasser lösliche *Sulfat* wird durch Alkohol und Aether als Syrup gefällt. Das aus der alkoholischen Lösung des Acetats durch Platinchlorid in schwach gelben Flocken abgeschiedene *Chloroplatinat* ist sehr stark hygroskopisch und zerfließt rasch zu einem Syrup. Versetzt man eine alkoholische Lösung des



Acetats mit Pikrinsäure und Aether, so scheidet sich das *Pikrat* langsam in feinen, gelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen ab. Das *Oxalat*,  $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_2O_4$ , wird aus einer Auflösung des Acetats in sehr wenig Wasser, welche mit einer Alkohollösung von überschüssiger Oxalsäure versetzt worden ist, durch viel absoluten Alkohol in farblosen Tropfen gefällt. Diese erstarren nach kurzer Zeit krystallinisch. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol. Zwischen 140 bis 145° zersetzt es sich. Wird die wässrige Lösung mit überschüssigem Kalkhydrat versetzt, aus dem Filtrate der Kalk durch Kohlensäure abgeschieden und die filtrirte Flüssigkeit verdampft, so hinterbleibt die freie Base als Syrup, der sich in Alkohol, jedoch nicht in Aether löst. Krystallisirt liefs sich die Base seither nicht gewinnen. Sie zeigt fast alle Reactionen des Glucosamins und reducirt alkalische Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung, ebenso wie dies Dextrose und Lävulose thun. Die Lösungen der Salze werden beim Erwärmen mit verdünntem Alkali sehr rasch gelb und später braun gefärbt. Dabei entweicht viel Ammoniak und es tritt starker Caramelgeruch auf. Mit Phenylhydrazin regenerirt die Base sehr leicht das Phenylglucosazon. Man erwärmt zu diesem Behufe eine Lösung von 1 Thl. essigsaurem *Isoglucosamin* in 20 Thln. Wasser mit 2 Thln. salzsaurem *Phenylhydrazin* und 3 Thln. essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade, wobei sich schon nach wenigen Minuten das Phenylglucosazon in feinen gelben Nadeln (Schmelzpunkt 204°) ausscheidet. Beim Glucosamin erfolgt die Bildung des Hydrazinderivates <sup>1)</sup> viel langsamer. Wässrige Lösungen der Isoglucosaminsalze drehen die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Dies deutet darauf hin, dafs das Isoglucosamin zur Lävulose in ähnlicher Beziehung stehe, wie das Glucosamin zur Dextrose. In diesem Falle würde bei der Entstehung des Isoglucosamins ein Uebergang von der Dextrose- zur Lävulosereihe stattfinden, indem beide Zuckerarten wie beide Amine mit Phenylhydrazin das nämliche Phenylglucosan geben. Die Reaction erfolgt bei den links-

---

<sup>1)</sup> Vgl. Tiemann, diesen JB. S. 706.

drehenden Verbindungen leichter und glatter als bei den rechtsdrehenden. — *Phenyllactosazon*<sup>1)</sup>,  $C_{24}H_{32}N_4O_9$ , liefert bei der Reduction mit Zink und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das Glucosamin. — Fischer hält es für möglich, daß derartige Verbindungen die Zwischenproducte bei der Umwandlung der *Kohlenhydrate* in *Proteinkörper* im pflanzlichen Organismus bilden. Bei Versuchen, solche Basen durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Zuckerarten zu erhalten, ergab sich, daß Lävulose viel leichter als Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammonium angegriffen wird. — Auch die *Hydrazinderivate* der gewöhnlichen *Aldehyde* und *Ketone* liefern, und zwar ebenso leicht wie diejenigen der Zuckerarten, Aminbasen<sup>2)</sup>.

Nach F. Kreutz<sup>3)</sup> krystallisirt das *oxalsaure Glyoxalisoamylin*,  $(C_7H_{12}N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$ <sup>4)</sup>, rhombisch;  $a : b : c$  ist  $= 0,4784 : 1 : 0,4603$ . Die beobachteten Formen waren (110), (011), selten (010), die Winkel  $(110):(1\bar{1}0) = 51^\circ 08'$  und  $(011):(0\bar{1}1) = 49^\circ 26'$ . Die Krystalle sind spaltbar nach (010); die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu (010).

H. Weil<sup>5)</sup> theilte in einer „Zur Kenntniss des *Diacetonamins*“ überschriebenen Abhandlung Untersuchungen mit über den indifferenten Körper  $C_7H_{13}O_2N$ , welchen Heintz<sup>6)</sup> durch Verseifen des aus salzsaurem Diacetonamin und Blausäure erhaltenen Nitrils,  $CH_3C(OH)(C \equiv N) - CH_2 - C(CH_3)_2NH_2$ , mit Salzsäure erhielt. Heintz hatte die Verbindung  $C_7H_{13}O_2N$  als das Anhydrid einer Amidosäure,  $C_7H_{15}O_3N$  (der Amidotrimethylbutyllactinsäure), angesehen. Weil theilt letztere Auffassung, weil die genannte und weiter unten zu beschreibende Amidosäure, deren Isolirung Heintz mißlang<sup>7)</sup>, thatsächlich unter Wasserabgabe jenes Anhydrid liefert. Dagegen kommt dem letzteren nicht die von Heintz<sup>6)</sup> angenommene Constitution zu. Der Körper ist vielmehr als das Oxyderivat eines methylyrten und reducirten Pyrrols zu betrachten.

1) JB. f. 1884, 1403. — 2) Vgl. J. Tafel, diesen JB. S. 681. — 3) Zeitschr. Kryst. 11, 335 (Ausz.) — 4) JB. f. 1884, 609. — 5) Ann. Chem. 232, 206. — 6) JB. f. 1877, 443. — 7) Vgl. S. 714, Anm. 1).

Derselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Elemente des Wassers und geht in eine Base  $C_7H_{11}ON$  über, welche bei kräftiger Reduction 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und eine Hydrobase,  $C_7H_{13}ON$ , ergiebt. Diese liefert bei der Destillation mit Zinkstaub die Base  $C_7H_{15}N$ , welche ein Homologon des Pyrrolidins (Tetrahydropyrrols<sup>1)</sup> zu sein scheint (Trimethylpyrrolidin?). Weil nennt die Verbindungen  $C_7H_{13}ON$  und  $C_7H_{13}O_2N$ , als Derivate einer Base  $C_7H_{13}N$ , gemäß der Nomenclatur Ciamician's Oxy- und Dioxytrimethylpyrrolin, den Körper  $C_7H_{11}ON$  Anhydrodioxytrimethylpyrrolin. — Zur Darstellung des *Dioxytrimethylpyrrolins* (*Amidotrimethylbutyllactinsäureanhydrids*),  $C_7H_{13}O_2N$ , ist die von Heintz (a. a. O.) befolgte Methode des Erhitzens von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf  $120^\circ$  u. s. w. nicht sehr geeignet. Zweckmäßiger läßt man eine mäßig concentrirte Lösung jenes Chlorhydrats mit dem Doppelten der berechneten Menge concentrirter wässeriger Blausäure mehrere Stunden in der Kälte stehen, setzt Ammoniak hinzu, läßt nunmehr 24 Stunden stehen und verfährt dann weiter nach den Angaben von Heintz. Aus heißem Alkohol krystallisirt, dieser früher<sup>2)</sup> *Amidotrimethylbutyllactid* genannte Körper in farblosen derben Krystallen. Beim Auskochen der noch nicht umkrystallisirten Substanz mit Alkohol hinterbleibt bisweilen in geringer Menge *Amidotrimethylbutyllactinsäure*,  $C_7H_{15}O_3N$ , als weißes, krystallinisches, in Alkohol und Aether nicht, in Wasser mit neutraler Reaction leicht lösliches und daraus in farblosen prismatischen Krystallen erscheinendes Pulver. Die Säure schmilzt bei  $210^\circ$  und geht bei höherer Temperatur glatt in ihr obiges Anhydrid über. Dieses, Dioxytrimethylpyrrolin, schmilzt bei  $202^\circ$ . Seine wässerige Lösung reagirt neutral und scheidet auf Zusatz concentrirter Alkalilaugen die Verbindung unverändert ab. Diese löst sich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether. Ebenso wenig wie von Jodmethyl, bei selbst  $160^\circ$ , wird sie von kochendem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid angegriffen. Salpetrige Säure erzeugt kein Nitrosoderivat.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 799. — <sup>2)</sup> Vgl. bei Heintz a. a. O.

Leicht reagiren dagegen Phosphorpentachlorid und starke Schwefelsäure. Giefst man das in der Kälte bereitete, flüssig gewordene Gemenge von ersterem und Dioxytrimethylpyrrolin in Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten eine Verbindung von der Formel  $C_7H_{11}ONCl$  als weisse krystallinische Masse aus. Das aus Wasser umkrystallisirte Product schmilzt bei  $158^\circ$ . Dasselbe scheint durch Austausch eines Hydroxyls gegen Chlor entstanden zu sein. Wird Dioxytrimethylpyrrolin mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es vollständig in *Anhydrodioxytrimethylpyrrolin*,  $C_7H_{11}NO$ , über. Letzteres fällt auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zu der sauren Lösung in schönen Nadeln aus. Man nimmt dieselben mit Aether auf und läßt diesen verdunsten. Die Base schmilzt bei  $141,5^\circ$  und siedet gegen  $240^\circ$  unzersetzt; ihre Dampfdichte fand sich 4,0 statt der berechneten von 4,3. Die Base löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Ligroin und Benzol. Sie geht mit Wasserdampf schwer über. Jodmethyl, für sich oder in Gegenwart von Alkali und Methylalkohol angewendet, läßt den Körper bei  $150^\circ$  noch unverändert. Salpetrige Säure erzeugt kein Nitrosoamin. Die Base ist demnach anscheinend tertiär. — *Oxytrimethylpyrrolin*,  $C_7H_{13}ON$  (secundär), entsteht aus der vorigen Verbindung in kleinerer Menge beim Erhitzen der letzteren mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf  $180^\circ$ , viel leichter durch Einwirkung von Natrium. Zur Ausführung der Reduction in der letzteren Weise löst man das Anhydrodioxytrimethylpyrrolin in Alkohol und trägt zunächst in der Kälte, sodann unter Erwärmen das Doppelte der theoretischen Menge Natrium ein. Später wird mit wenig Wasser zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand destillirt. Die krystallinisch erstarrende Base siedet gegen  $220^\circ$  und schmilzt bei  $79,5^\circ$ . Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin nehmen sie leicht auf. Mit Wasserdämpfen destillirt sie leicht. Sie sublimirt schon in niedriger Temperatur, ist viel leichter flüchtig und löslich als das Anhydrodioxytrimethylpyrrolin. — Aus einer Lösung des Oxytrimethylpyrrolins in verdünnter Schwefelsäure scheidet salpetrigsaures Natrium ein gelbes, nach einiger

Zeit zu gelben glänzenden Blättchen erstarrendes Oel ab. Dieser Körper schmilzt bei  $98^{\circ}$ , riecht eigenthümlich und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Wird das Oxytrimethylpyrrolin mit Zinkstaub destillirt, so geht eine auf Wasser schwimmende, rothe, piperindinartig riechende Flüssigkeit über. Das nach dem Trocknen mit Aetzbaryt und dem Destilliren gelbe Oel entsprach der Formel  $C_7H_{15}N$  eines *Trimethylpyrrolidins*. Die Base bildet mit den Dämpfen flüchtiger Säuren starke Nebel, löst sich ziemlich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und reagirt stark alkalisch. Die wässrige Lösung wird an der Luft röthlich und giebt beim Eindampfen mit Mineralsäuren rothe harzige Massen. Mit Quecksilberchlorid erzeugt sie einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. — Derselbe<sup>1)</sup> berichtigt in einer weiteren Abhandlung die obige Angabe, daß Heintz die Isolirung der *Amidotrimethylbutyllactinsäure* nicht gelungen sei, dahin, daß Letzterer<sup>2)</sup> die Säure bereits ausführlicher beschrieben habe. Weil hält Seine eigenen Ansichten über die Constitution des Anhydrids jener Säure aufrecht.

B. Lüdecke<sup>3)</sup> berichtete ausführlicher<sup>4)</sup> über die Krystallform des sauren oxalsauren *Triacetondiamins*,  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . Das System ist das monosymmetrische. Ausser den früher verzeichneten Formen führt Er noch  $P \infty (\bar{1}01)$  und  $\infty P (110)$  auf. Die Fundamentalwinkel sind:  $(100):(110) = 42^{\circ}31'$ ,  $(001):(\bar{1}01) = 55^{\circ}59'$  und  $(100):(001) = 76^{\circ}33'$ . Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach  $(010)$ .

M. Dennstedt<sup>5)</sup> schlug vor, den Namen der *Pyrrolderivate*, in welchen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff substituirt ist, ein „N“ vorauszusetzen, dagegen den anderen Derivaten ein „C“ oder, wenn die Substitutionsstelle bekannt ist, einfach ein  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  oder 1, 2, 3 und 4, welche Zeichen das Verhältniß der Substitutionstelle zum Stickstoff andeuten sollen. So würden sich z. B. folgende Namen ergeben: N-Methylpyrrol, N-Acetyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 127. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 443. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 296 (Ausz.). — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 510. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2187.

pyrrol, C-Acetylpyrrol, C-Methylpyrrol, N-Methyl- $\alpha$ -Aethylpyrrol u. s. w. Die von Ciamician und Dennstedt<sup>1)</sup> früher als *Pseudoacetylpyrrol* oder *Pyrrylketone* u. s. w. bezeichneten Verbindungen wären zweckmässig jetzt C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w., resp.  $\alpha$ -Acetylpyrrol,  $\alpha$ - $\beta$ -Diacetylpyrrol u. s. w. zu nennen, wenn die relative Position zum Stickstoff bekannt ist.

G. Ciamician und P. Silber<sup>2)</sup> stellten einige weitere<sup>3)</sup> *Nitroderivate der Pyrrolreihe* dar, indem Sie rauchende Salpetersäure bei niedriger Temperatur auf Pyrrolderivate reagiren liessen. — Als 3g *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*<sup>4)</sup>) in etwa 150ccm rauchende Salpetersäure unter Kühlen durch Wasser eingetragen, das Ganze in viel Wasser gegossen und mit Aether extrahirt wurde, hinterliess der letztere beim Verdunsten einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte. Beim Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser ergaben sich hellgelbe Nadeln. Das umsublimirte Product bildete lange, weisse Nadeln, die nach abermaligem Krystallisiren aus Wasser bei 149° schmolzen und ein *Mononitropyrrylendimethyldiketon*,  $C_4H(NO_2)(C_2H_3O)_2NH$ , vorstellten. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser. Aus der Auflösung in kohlensauren Alkalilösungen zieht ihn Aether nicht aus. — Die directe Nitrirung der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure (5 g) gelingt mit viel rauchender Salpetersäure (200 ccm) bei sehr niedriger Temperatur (—18° oder —20°) nicht, denn gießt man das Product in viel Wasser von 0°, erschöpft mit Aether, läßt dessen Verdunstungsrückstand längere Zeit über Aetzkalk stehen, saugt von dem die Hauptmenge der Masse bildenden festen Producte den flüssig gebliebenen Theil ab und krystallisirt jenes aus heissem Wasser um, so ergiebt sich das früher von Denselben<sup>5)</sup> aus Pyrrylmethyldiketon erhaltene *Dinitropyrrol*,  $C_4H_2(NO_2)_2NH$ , vom Schmelzpunkt 152°. Die Amidirung der Verbindung gelang nicht, da dieselbe leicht unter Auftreten von Ammoniak und schwarzen Producten zersetzt wird. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des obigen Dinitropyrrols liefern

1) JB. f. 1884, 614 ff. — 2) Ber. 1886, 1078; Gazz. chim. ital. 16, 347.  
— 3) JB. f. 1885, 1636. — 4) JB. f. 1884, 616. — 5) JB. f. 1885, 1637.

beim Stehen über Schwefelsäure in sehr geringer Menge glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  (unter Zersetzung), deren Zusammensetzung sich derjenigen eines *Dinitropyrrols* sehr nähert. Aus Wasser krystallisirt diese *Verbindung* in langen Nadeln. Die Lösung reagirt sauer. Der Körper wird auch von Aether, Alkohol und heissem Benzol aufgenommen. Die beiden Dinitropyrrole enthalten wahrscheinlich je eine Nitrogruppe in der  $\alpha$ -Position, weil die  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure das Carboxyl in dieser Stellung hat. Die anderweitigen, beim Nitriren der Säure auftretenden öligen Producte wurden seither nicht untersucht.

C. Paal und C. W. T. Schneider<sup>1)</sup> erhielten aus *Acetonylaceton*,  $(\text{CH}_3\text{COCH}_2-)_2$ , und aus *Acetophenonacetessigäther*<sup>2)</sup> *Pyrrolderivate* durch Einwirkung von *Aethylendiamin*, *Trimethylen-diamin*, *m-Phenylendiamin*, *Benzidin*, *Amidoëssigsäure*, *m-Amidobenzoëssäure*<sup>3)</sup>, *o-Amidophenol*<sup>3)</sup> und *Amidoazobenzol*. *Harnstoff*, *Oxamid*, *Benzamid*, *o-Mononitroanilin* und *Sulfanilsäure* reagirten hingegen nicht mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigäther. Es können demnach nur *Amidoverbindungen* von stark basischem Charakter Pyrrolderivate erzeugen. — Wird eine Mischung gleicher Theile Acetonylaceton und absoluten Alkohols mit der berechneten Menge *Aethylendiamin* versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt rasch zu einer weissen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ergiebt sich *N-Aethylen- $\alpha$ -tetramethyldipyrrol*,  $\text{C}_2\text{H}_4[-\text{NC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>4)</sup>, in weissen, perlmutterglänzenden, bei  $125$  bis  $126^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, die sich unzersetzt sublimiren und mit Wasserdampf übertreiben lassen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Mineralsäuren nehmen ihn langsam in der Kälte, rascher in der Wärme unter Rothfärbung auf. Er zeigt die Fichtenspanreaction und die *Laubenheimer'sche* Reaction mit rother Farbe. Das *Chloroplatinat* ist gelb. — *N-Trimethylen- $\alpha$ -tetramethyldipyrrol*,  $\text{C}_3\text{H}_6[-\text{NC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3156. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 802. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB.: Phenole. (Dieselben, Ber. 19, 558, o-Dimethylpyrrylphenol und m-Dimethylpyrrylbenzoëssäure. — <sup>4)</sup> Nomenclatur nach M. Dennstedt, vgl. diesen JB. S. 714.



entsteht durch Erhitzen berechneter Mengen *Trimethyldiamin* und Acetonylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung bei 120°. Man gießt das Reactionsproduct in heiße, verdünnte Essigsäure und krystallisirt das ausfallende gelbe Pulver aus verdünntem Alkohol um. Die resultirende, krystallinische, gelbliche Substanz schmilzt bei 76 bis 77° und löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether. Concentrirte Mineralsäuren und Eisessig nehmen sie mit rother Farbe auf und zersetzen sie rasch. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich auch hier erhalten. Das aus salzsaurer Lösung sich ergebende *Chloroplatinat* ist gelb. — *N-p-Diphenylen-α-tetramethyldipyrrol*,  $(C_6H_5)_2[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$ , wird bei 12 stündigem Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von berechneten Mengen *Benzidin* und Acetonylaceton erzeugt. Der Verdunstungsrückstand wird mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform aufgenommen. Beim Verdunsten resultiren farblose, mäßig in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Chloroform lösliche Tafeln. Der Körper ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich ziemlich rasch in seinen Lösungen, namentlich in der Wärme. Bei 130° wird er braun und bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich vollständig. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction treten ein. — Beim Vermischen von *Aethyldiamin* mit *Acetophenonacetessigäther* tritt unter starker Verharzung eine heftige Reaction ein. Als dagegen dieser Aether unter Kühlung durch Eis mit dem Amin nur überschichtet wurde, erstarrte bei längerem Stehen das Ganze krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure ergab sich *N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*,  $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$  <sup>1)</sup>, in schön schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°, die in höherer Temperatur destilliren, sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Salzsäure, Wasser und Ligroin lösen. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure nehmen die Substanz auf; letztere Säure läßt sie nach Zusatz von Wasser unverändert

---

<sup>1)</sup> Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung ist in die obige umzuändern! (B.)

wieder ausfallen. Die Laubenheimer'sche Reaction erfolgt damit, nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-Aethylen- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol- $\beta$ -dicarbonsäure*,  $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]_2$ <sup>1)</sup>, entsteht aus ihrem vorstehend beschriebenen Aether durch einstündiges Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Das beim Erkalten sich in langen Nadeln ausscheidende *Kaliumsalz* der Säure wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das abgeschiedene Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei  $181^\circ$  und giebt in höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure das nicht näher untersuchte *N-Aethylen- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol*,  $C_2H_4[-NC_4H_2(CH_3)(C_6H_5)_2]_2$ <sup>1)</sup>. Die Säure wird von den wenigsten der gebräuchlichen Lösungsmittel aufgenommen, von Alkohol, Eisessig und starker Salzsäure schwer. — *N-Essigsäure- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure-Aethyläther*,  $(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$ , bildet sich bei zweitägigem Stehen einer Lösung von Acetophenonacetessigäther und *Amidoëssigsäure* (*Glycocoll*) in wenig Eisessig; er wird durch Wasser abgeschieden. Man löst den Niederschlag in Ammoniak, schüttelt in der Lösung vorhandenes Harz mit Aether aus, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt einmal aus Essigsäure um. Es ergeben sich feine, weisse, bei  $131^\circ$  schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, freien und kohlensauren Alkalien, in Mineralsäuren erst in der Wärme unter Rothfärbung lösen. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich damit erhalten. Das *Blei-*, *Quecksilber-* und *Silbersalz* sind dicke, weisse Niederschläge. Das *Kupfersalz* ist hellgrün. Erdalkalisalze erzeugen mit dem Ammoniumsalze der Verbindung schwache Trübungen, Mangan- und Zinksalze weisse, Kobaltsalze blaue und Eisenoxydsalze gelbe Fällungen. — *N-Essigsäure- $\alpha$ -Methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure*,  $(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$ , wird durch halbstündiges Kochen ihres obigen Aethers mit alkoholischem Kali, Fällen mit Säure und Krystallisiren aus Alkohol

<sup>1)</sup> Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung ist in die obige umzuändern! (B.)

in kleinen, weissen, unter Abspaltung von Kohlensäure bei 152° schmelzenden Nadeln erhalten, die schwer in Wasser, Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit sofort, die auf Fichtenspan erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure ein. — *N-m-Phenyl- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol- $\beta$ -dicarbonsäure-Aethyläther*,  $C_6H_4 = [-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$ , wird bei längerem Stehenlassen einer Eisessiglösung berechneter Mengen von *m-Phenylendiamin* und Acetophenonacetessigäther in feinen, bei 185° schmelzenden, weissen Nadeln erhalten. Diese lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln ausser Wasser. Concentrirte Salzsäure nimmt den Aether nicht auf, wohl aber Schwefelsäure. Er liefert die Laubenheimer'sche Reaction, nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-p-Diphenyl- $\alpha$ -dimethyldiphenyldipyrrol- $\beta$ -dicarbonsäure-Aethyläther*,  $(C_6H_4)_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$ , resultirt unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Substanz, wenn das *m-Phenylendiamin* durch *Benzidin* ersetzt wird. Der Aether erscheint in haarfeinen, gelblichen, bei 178 bis 179° schmelzenden, leicht in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig löslichen Nadeln. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte unzersetzt auf. Concentrirte Salzsäure greift ihn nicht an, weswegen auch die Fichtenspanreaction ausbleibt. Das beim Verseifen dieses Aethers mit alkoholischem Kali sich ergebende *Kaliumsalz* der Säure ist eine krystallinische, leicht verharzende Masse, aus welcher die freie Säure nicht rein abgeschieden werden konnte. — *N-m-Benzoësäure- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure-Aethyläther*,  $(CO_2H)C_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$ , krystallisirt aus einer Lösung berechneter Mengen von *m-Amido-benzoësäure* und Acetophenonacetessigäther in Eisessig bei mehrtägigem Stehen aus. Die Reinigung geschah wie bei dem entsprechenden Derivate aus Amidoëssigsäure. Das Product erscheint aus verdünnter Essigsäure in feinen, gelben, bei 160° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin löslichen Nadeln. Es giebt die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction. Das in Wasser mässig leicht lösliche *Ammoniumsalz* des Körpers erscheint aus ersterem in schillernden Blättchen. Seine Lösung

giebt mit vielen Metallsalzen, auch mit denjenigen der Erdalkalien, Niederschläge. — *N-m-Benzoësäure- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4[\text{NC}_4\text{H}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{H})]$ , wird durch Kochen ihres obigen Aethers mit alkoholischer Kalilauge, Fällern aus wässriger Lösung mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei  $210^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen, die in höherer Temperatur Kohlensäure abspalten und von den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen werden. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit ein. — *N-Azobenzol- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure-Aethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--N=N--C}_6\text{H}_4[\text{--NC}_4\text{H}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]$ , wird durch zweitägiges Stehenlassen einer Lösung von *Mono-amidoazobenzol* und Acetophenonacetessigäther in wenig Eisessig im Vacuum über Kalk in schönen tiefrothen Krystallen vom Schmelzpunkt  $123^\circ$  erhalten, die sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol und Ligroin lösen. Sie werden nicht durch concentrirte Salzsäure angegriffen und geben nur die Laubenheimer'sche Reaction. — Um die *N-Azobenzol- $\alpha$ -methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N=NC}_6\text{H}_4[\text{--NC}_4\text{H}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{H})]$ , zu gewinnen, kocht man ihren Aether (siehe oben) mit alkoholischem Kali und zersetzt das beim Erkalten sich in schönen, orangegelben, ziemlich schwer in Alkohol und Wasser löslichen Blättern abscheidende *Kaliumsalz* der Säure mit heissem Eisessig. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich die Säure in grossen, rothen, bei  $195^\circ$  schmelzenden Krystallen ab, die bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure abgeben, sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Eisessig, nicht in Wasser und concentrirter Salzsäure lösen. Der Körper zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction.

G. Ciamician<sup>1)</sup> stellte auf Grundlage der von Ihm mit und neben Anderen ausgeführten Untersuchungen<sup>2)</sup> über *Pyrrol* eingehende Betrachtungen über die Constitution des letzteren an. Nach Ihm ist das Pyrrol thatsächlich<sup>3)</sup> ein secundäres Amin. —

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 46. — <sup>2)</sup> Siehe die vorhergehenden Jahresberichte. — <sup>3)</sup> Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung.

Ob es die von Baeyer<sup>1)</sup> angegebene Formel  $\text{NH}=[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-]$  oder die Formel  $\text{NH}=[-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-]$  von R. Schiff<sup>2)</sup> besitzt, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit aussagen.

G. Ciamician und M. Dennstedt<sup>3)</sup> ließen Aetzkali auf siedendes *Pyrrol* einwirken. Letzteres löst sich in Pyrrol bei einigem Kochen auf. Die erkaltete Masse bildet einen Krystallkuchen, der aus zwei Schichten besteht, wovon die obere dunklere und feiner krystallinische aus *Pyrrolkalium*, die untere aus Aetzkali besteht. Letzterer Schicht kommt nach Ansicht Derselben nur die Function der Bindung des Wassers zu, welches bei der Reaction  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + \text{KOH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{NK} + \text{H}_2\text{O}$  frei wird. Schon Anderson<sup>4)</sup> wußte, daß Pyrrol sich direct mit Aetzkali zu verbinden vermag. Ciamician und Dennstedt bedienen sich dieses Verhaltens des Pyrrols zur Abscheidung des letzteren aus dem *Thieröle*, indem Sie die jene Base enthaltende, von Nitrilen befreite Fraction (Siedepunkt 125 bis 140°) des letzteren mit einem großen Ueberschuß an reinem Aetzkali unter Rückfluß erhitzen, bis die feste Masse völlig geschmolzen ist, sodann erkalten lassen, das flüssig Gebliebene abgießen, den gepulverten Rückstand mit absolutem Aether sorgfältig nachwaschen und mit Wasser und Dampf destilliren. Das erhaltene Pyrrol siedet constant bei 130 bis 131°. Das Aetzkali läßt sich bei der Reaction nicht durch Natriumhydrat ersetzen.

G. Ciamician und P. Silber<sup>5)</sup> erhielten durch Erhitzen von *Tetrajodpyrrol* (*Jodol*<sup>6)</sup> in Kalilauge mit Zinkstaub unter stürmischer Reaction *Pyrrol*. *Tetrachlor-* und *Tetrabrompyrrol* geben bei gleicher Behandlung schwere, halogenhaltige Oele. — Da nun Dieselben<sup>7)</sup> vom *Succinimid* aus zum Tetrachlorpyrrol gelangt sind und (nach einem Patente von Kalle in Biebrich) E. Hepp aus *Tetrachlor-* und *Tetrabrompyrrol* durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 440. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 173; Gazz. chim. ital. 16, 336. — <sup>4)</sup> JB. f. 1857, 399. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 3027. — <sup>6)</sup> JB. f. 1882, 485; f. 1835, 795, 1867. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 1125.

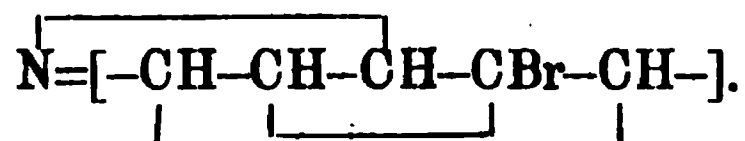
mit der entsprechenden Menge Jodkaliums das Jodol erhalten hat, so ist jetzt die Synthese des Pyrrols vollständig durchgeführt.

F. Canzoneri und V. Oliveri<sup>1)</sup> besprachen die Umwandlung des *Furfurans* in *Pyrrol* und die chemische Natur der Fundamentalgruppe  $C_4H_4$  beider Körper. Sie erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf Furfuran im status nascens und in Gegenwart eines energisch Wasser entziehenden Mittels Pyrrol. *Pyroschleimsäure* (100 g) wurde mit Chlorzinkammoniak (200 g) und Aetzalk (60 g) gemischt und das Gemisch (je 40 g) bei  $280^\circ$  aus Glasretorten destillirt. Es gingen über: Ammoniak, viel *Furfuran*,  $C_4H_4O$  (Siedepunkt  $32^\circ$ ), *Pyrrol*  $C_4H_5N$  (Siedepunkt  $135$  bis  $137^\circ$ ), wenig Methylamin und andere seither nicht identificirte Producte. Da die Reaction bei nicht sehr hoher Temperatur vor sich ging, so halten Dieselben molekulare Umlagerungen für ausgeschlossen und nehmen an<sup>2)</sup>, daß das Pyrrol hier aus dem Furfuran nach der Gleichung  $C_4H_4O + NH_3 = C_4H_5N + H_2O$  hervorgegangen sei und daß die Fundamentalgruppe  $C_4H_4$  beider Körper die gleiche sei, nämlich:  $-CH=CH-CH=CH-$ . Aus dem *Furfuran* ließen sich durch Phosphorpentabromid und seither auch durch freies Brom keine wohl charakterisirten Producte gewinnen. — Denselben ist die Synthese des  $\alpha$ -*Naphtylamins* aus *Anilin* und *Furfuran*,  $O = [-CH=CH-CH=CH-]$ , gelungen. Als nämlich ein Gemisch von Chlorzink (40 g), Pyroschleimsäure (20 g), Anilin (30 g) und Aetzkalk (12 g) in geschlossenen Röhren 12 Stunden auf  $300^\circ$  erhitzt wurde, entstand  $\alpha$ -Naphtylamin, welches sich hier aus Anilin und Furfuran im status nascens gebildet haben mußte. Dem Furfuran kommt hiernach die Constitution eines *Anhydrids* des noch unbekannten *Glycols*,  $(HO)CH=CH-CH=CH(OH)$ , zu.

G. Ciamician<sup>3)</sup> erörterte die Umwandlung<sup>4)</sup> des *Pyrrols* in *Pyridin*, resp. die Bildung<sup>5)</sup> von *Monochlor-* und *Monobrom-*

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 486. — <sup>2)</sup> Vgl. die JB. f. 1884, 1149 citirte Abhandlung Derselben. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 140. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 810. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, 419; f. 1882, 482; f. 1885, 810.

*pyridin* aus Pyrrolkalium und Chloro- resp. Bromoform. Da das obige Monobrompyridin das  $\beta$ - (m-) Derivat ist<sup>1)</sup>, so erfolgt die Reaction von Pyrrolkalium und Bromoform im Sinne der Gleichung  $C_4H_4NK + CHBr_3 = C_4H_3BrNCH + KBr + HBr$ . Jenem Brompyridin käme dann die Constitution zu:



Die Abhandlung von G. Ciamician und P. Silber<sup>2)</sup> über die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf *Pyrrol* ist auch in ein anderes Journal<sup>3)</sup> übergegangen.

G. Ciamician<sup>4)</sup> besprach die Beziehungen zwischen *Pyrrol* und *Indolderivaten*. Diese zeigen sich u. a. darin, daß, ebenso wie man vom *Pyrrol* aus zu Pyridinderivaten gelangen kann<sup>5)</sup>, aus *Indol* oder dessen Derivaten sich *Chinolinderivate* erhalten lassen. Ciamician und G. Magnanini haben nämlich mit Hülfe von Chloroform oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° aus *Methylketol* ( $\alpha$ -*Methylindol*<sup>6)</sup>) Chinolinderivate gewonnen. Methylketol und, weniger gut, auch *Indol* geben sämtliche Farbenreactionen des Pyrrols in analoger Weise, z. B. mit *Isatin*, *Phenanthrenchinon* und besonders schön und leicht mit *Glyoxal*.

Die krystallographischen Untersuchungen des *Carbonylpyrrols* und *Pyrrolcarbamids* durch G. La Valle<sup>7)</sup> sind in ein anderes Journal<sup>8)</sup> übergegangen.

G. Ciamician und P. Silber<sup>9)</sup> berichteten über einige *disubstituirte Pyrrolderivate* und deren Constitution. Es wurden das *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*<sup>10)</sup> und die *Pseudoacetyl- $\alpha$ -carbopyrrolsäure* (*Pyrrylmethylketon- $\alpha$ -carbonsäure*<sup>11)</sup>) der Oxydation unterworfen. — Von ersterem Körper lösten Sie 5 g in 500 ccm warmem Wasser, setzten Kaliumhydrat, sowie eine Auflösung von 28 g übermangansaurem Kalium in 730 ccm Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Weidel und Blau, JB. f. 1885, 813. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 794. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 39. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 3028. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 657; siehe auch oben. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 898. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 796. — <sup>8)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 195 (Ausz.). — <sup>9)</sup> Ber. 1886, 1956; Gazz. chim. ital. 16, 373. — <sup>10)</sup> JB. f. 1884, 616 (*Pyrrylendimethylketon*); f. 1885, 798. — <sup>11)</sup> JB. f. 1884, 623.



hinzu und kochten nach eingetretener Entfärbung noch einige Zeit. Darauf filtrirten Sie, kochten den Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, dampften die Lösungen ein, säuerten mit Schwefelsäure an, zogen zehn- bis zwölfmal hinter einander rasch mit Aether aus und ließen den erhaltenen Auszug verdunsten. Dabei ergab sich eine neue Säure, die *Carbopyrrylglyoxylsäure* oder *Pyrrolketondicarbonsäure*,  $(C_4H_5NH)=[-COOH, -COCO OH]$ . Die Reindarstellung der in gelbbraunen Krusten erhaltenen Säure, welche gelbe *Salze* bildete und leicht von Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und heißem Wasser, fast nicht von Toluol, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen wurde, wäre mit zu großem Substanzverluste verbunden gewesen. Es wurde daher darauf verzichtet und statt der freien Säure ihr Dimethyläther in reinem Zustande dargestellt. Man führt jene zu diesem Zwecke zunächst in das *Silbersalz*,  $C_7H_5NO_5Ag_2$ , über, indem man die Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt. Der resultirende canariengelbe Niederschlag wird mit Jodmethyl und absolutem Aether am Rückflusskühler erhitzt. Der so entstandene *Dimethyläther*,  $C_7H_5NO_5(CH_3)_2$ , ergab sich durch Auskochen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus letzterem in langen, bei 144 bis 145° schmelzenden, farblosen Nadeln. Er löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwerer in Aether, Essigäther, schwer in Benzol, Toluol und Petroleumäther. Die Carbopyrrylglyoxylsäure liefert bei weiterer Oxydation eine *Pyrroldicarbonsäure*,  $(C_4H_5NH)=(COOH)_2$ . Zur Gewinnung der letzteren wurde das rohe Kaliumsalz der Carbopyrrylglyoxylsäure mit Aetzkali geschmolzen, bis die anfangs gelbe Schmelze weiß geworden war und eine Probe derselben durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether eine Säure ergab, die mit salpetersaurem Silber eine nicht mehr gelbe, sondern weiße Fällung erzeugte. Man löst darauf die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, extrahirt wiederholt mit Aether und krystallisirt dessen grauen Verdunstungsrückstand aus heißem, mit 2 Vol. Wasser versetztem Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle und Verdunsten lassen über Schwefelsäure um. Die sich derart in sehr guter Aus-

beute ergebenden weissen Krystallkrusten der Säure lösen sich in Aether, Aceton, heissem Alkohol und heissem Wasser, nicht in Essigäther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Aus verdünntem Alkohol erscheint der Körper bald in warzenartigen weissen Krusten, bald in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinten Nadeln. Salzsäure nimmt ihn in der Hitze unter Rothfärbung auf. Bei etwa  $260^{\circ}$  schwärzt sich die Substanz und zersetzt sich unter partieller Sublimation in Pyrrol und Kohlensäure. Im luftverdünnten Raume erhitzt, spaltet sich die Säure viel glatter und ein gröfserer Theil derselben sublimirt nahezu unzersetzt. Eine Monocarbonsäure entsteht dabei nur in sehr geringer Menge. Die Salze der Dicarbonsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden lösen sich sämmtlich in Wasser. Das *Silbersalz*,  $C_6H_3Ag_2NO_4$ , ist ein weisser, käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen farblosen Nadeln des *Baryumsalzes* werden von Wasser nur schwer wieder aufgenommen. Auch das Verhalten der wässerigen Lösungen der Säure gegen einige Metallsalzlösungen wurde studirt. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl unter Rückflufs resultirt der *Dimethyläther*,  $C_6H_3(CH_3)_2NO_4$ . Dabei wird zweckmäfsig mit absolutem Aether verdünnt. Zur Reindarstellung des Aethers verdampft man, löst in kochendem Wasser, läfst erkalten und krystallisirt aus heissem Wasser um. Es scheidet sich alsdann der Körper in langen Nadeln vom Schmelzpunkte  $132^{\circ}$  aus. Derselbe wird leicht von Aether, Alkohol, Benzol und kochendem Wasser aufgenommen und in langen farblosen Nadeln wieder abgeschieden. Der auf analoge Weise erhaltene *Diäthyläther* bildet lange, farblose, bei  $82^{\circ}$  schmelzende Nadeln. — Zur Oxydation der *Pyrrylmethylketon- $\alpha$ -carbonsäure* (*Pseudoacetyl- $\alpha$ -carbopyrrolsäure*),  $(C_4H_2NH)=[-COOH,-COCH_3]$ , wurde die Lösung von 4 g der letzteren in 400 ccm Wasser alkalisch gemacht und mit einer Auflösung von 7,6 g übermangansaurem Kalium in 200 ccm Wasser in gleicher Weise behandelt, wie oben beim Dipseudoacetylpyrrol angegeben worden ist. Auch die weitere Verarbeitung geschah wie dort. Es resultirte auch hier die oben beschriebene *Carbopyrrylglyoxylsäure*. Von dem *Dimethyläther*,  $C_7H_3(CH_3)_2NO_5$ , der

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl- $\alpha$ -carbopyrrolsäure beweist, daß in der Carbo-pyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure einnimmt, und daß die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudoacetyl- $\alpha$ -carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Daß die beiden Carbo-pyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln:  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure<sup>1)</sup>,  $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$ , Pseudoacetylpyrrol (Pyrrylmethylketon<sup>2)</sup>,  $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$ , Carbo-pyrrylglyoxylsäure (Pyrrolketondicarbonsäure),  $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$ , Pyrroldicarbonsäure,  $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha_1]}NH$ , Pyrrylmethylketoncarbonsäure (Pseudoacetyl- $\alpha$ -carbopyrrolsäure),  $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$ , und Pyrrylendimethylketon (Dipseudoacetylpyrrol),  $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$ . Ob die Stellungen  $\alpha$  und  $\alpha_1$  unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon- $\alpha$ -carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylierung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht<sup>3)</sup>. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen  $\alpha$  und  $\alpha_1$  im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon- $\alpha$ -carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 620. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 622.

mit Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes mit 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten die hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituierenden Radicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrscheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer<sup>1)</sup> erhielt ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er löste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heiß und gerieth rasch ins Kochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschluß einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel  $C_{14}H_{16}N_2$  entsprachen. Sie können nach der Gleichung  $2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2O + 2H$  entstanden sein. Die Verbindung schmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt sie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi<sup>2)</sup> berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet seideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verwandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn die Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krystallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g Alloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und läßt erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2184. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. 16, 198.

kochendem Wasser nur unter starker Blaufärbung löslich. Siedender Alkohol nimmt sie ziemlich schwer auf und scheidet sie bei freiwilligem Verdunsten in kleinen, fast farblosen, krystallinischen Körnern wieder ab. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt sich der Körper ohne vorhergehendes Schmelzen. Die Analyse ergab die Formel  $C_8H_7N_3O_4$ , welche der Summe von je 1 Mol. Pyrrol und Alloxan entspricht. Die Substanz löst sich in starker Kalilauge unter Ammoniakentbindung, welche beim Kochen stark zunimmt. Die nunmehr gelbbraune Flüssigkeit giebt nach dem Ansäuern an Aether eine sauer reagirende, krystallinische, sehr leicht zersetzliche und dabei rothbraune, amorphe Körper liefernde Substanz ab.

G. Ciamician und P. Silber<sup>1)</sup> haben die von Ciamician und Magnaghi<sup>2)</sup> dargestellte Verbindung  $C_8H_7N_3O_4$  von *Alloxan* mit *Pyrrol* näher untersucht. Die früher<sup>2)</sup> erwähnte Farbstoffbildung bei der Herstellung dieses Körpers unterbleibt fast ganz, wenn das Alloxan völlig frei von Säuren ist. Spuren der letzteren, namentlich aber von Mineralsäuren, geben zur Entstehung des Farbstoffes Anlaß, infolge des Eintretens einer secundären Reaction. Dieses Nebenproduct ist sehr schwer zu entfernen. Man kann auch bei Anwendung von gewöhnlichem Alloxan die Farbstoffbildung dadurch umgehen, daß man der Flüssigkeit eine geringe Menge Soda zugesetzt. Man löst die, 5 g Pyrrol im Verhältniß der Molekulargewichte entsprechende Menge Alloxan in 100 ccm warmen Wassers, fügt einige Tropfen einer verdünnten Sodalösung und 5 g Pyrrol hinzu. Letzteres löst sich leicht auf und beim Erkalten fällt die erwähnte Verbindung (*Pyrrolalloxan*) in weissen Blättchen aus. Diese werden ziemlich leicht von heissem Wasser oder verdünntem Alkohol aufgenommen und erscheinen daraus wieder in farblosen Blättchen beziehungsweise kleinen Nadeln. Bei längerem Erhitzen des Körpers (1 g) mit Wasser (50 ccm) am Rückflusskühler wird die anfangs farblose Lösung zunächst violett und später schmutzigviolett bis beinahe schwarz, indem sich ein amorpher Körper abscheidet und Pyrrol frei wird.

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1708; Gazz. chim. ital. 16, 357. — <sup>2)</sup> Dieser JB. vorige Abhandlung.

Gegenwart von Säuren beschleunigt diese Zersetzung erheblich. Das Pyrrolalloxan liefert in wässrig-ammoniakalischer Lösung mit der berechneten Menge salpetersauren Silbers sofort einen weissen Niederschlag der *Silberverbindung*  $C_8H_5N_3O_4Ag_2$ . Diese färbt sich am Lichte rasch gelbbraun und zersetzt sich beim Erhitzen unter leichter Verpuffung. — Das *N-Monomethylpyrrol*,  $C_4H_4NCH_3$ , verbindet sich gleichfalls leicht mit Alloxan. Zur Bereitung des *N-Monomethylpyrrolalloxans*,  $C_8H_6N_3O_4(CH_3)$ , trägt man 5 g Methylpyrrol in eine warme wässrige Lösung von reinstem Alloxan (äquimolekulare Menge) ein, wobei sich ersteres auflöst. Beim Abkühlen fällt die Molekülverbindung in weissen Blättchen aus. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem oder heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich das Methylpyrrolalloxan theilweise ebenso wie das Pyrrolalloxan. Die Lösung wird zuerst grün, dann gelbbraun. — Dieselben untersuchten ferner eingehender (siehe Ciamician und Magnaghi, S. 727) die Einwirkung von Kalilauge auf das Pyrrolalloxan, und zwar liessen Sie die Reaction nur in der Kälte vor sich gehen. 50 proc. Kalilauge (50 ccm) wurde mit Pyrrolalloxan (10 g) versetzt, die unter Ammoniakentwicklung gelb gewordene Flüssigkeit mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnt und unter Abkühlung mit Essigsäure deutlich angesäuert. Es entwickelte sich unter Rothbraunfärbung der Flüssigkeit Kohlensäure und nach einiger Zeit schieden sich Blättchen ab, die man nach dem Waschen mit Wasser im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Aus der Mutterlauge ergab sich durch Ausziehen mit Aether noch eine weitere Menge desselben Körpers, welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wie oben behandelt wurde. Zur Reinigung löst man das Product in absolutem Essigäther, behandelt in gelinder Wärme mit Thierkohle und versetzt mit Petroleumäther. Die hierdurch ausgefällte weisse, voluminöse Substanz bildete nach dem Absaugen und wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Essigäther weisse Blättchen von der Zusammensetzung  $C_7H_6N_3O_3$ . Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, in Wasser und Essigäther, schwerer in Aether, kaum in

Benzol und Petroleumäther. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Gelb- und Rothfärbung. Wird jetzt abgekühlt, so fällt eine amorphe, scharlachrothe Masse aus, die später braun wird. Die obige weisse Verbindung  $C_7H_6N_2O_3$  schmilzt nicht in der Hitze, sondern verkohlt. Sie besitzt deutlich saure Reaction, löst sich leicht in den Lösungen der freien und kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die *Silberverbindung*  $C_7H_5AgN_2O_3$  wird durch Versetzen einer wässerig-ammoniakalischen Auflösung jenes Körpers mit der berechneten Menge Silbernitrat als weisse Fällung erhalten, welche nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  obiger Formel entspricht. Ueberschüssiges Jodmethyl führt dieselbe, langsam schon in der Kälte, rasch und unter partieller Zersetzung bei  $100^\circ$  in die *Methylverbindung*  $C_7H_5(CH_3)N_2O_3$  über. Zur Isolirung der letzteren zieht man die schwarze Reactionsmasse mit heissem Essigäther aus, behandelt die rothbraune Lösung mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit Petroleumäther und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus heissem Essigäther um, wobei sich die Methylverbindung in weissen Blättchen ergibt. Dieselbe wird von Wasser, Alkohol und warmem Essigäther, nicht von Aether und Ligroïn aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und bleibt auch bei längerem Kochen ungefärbt. Freie und kohlensaure Alkalien lassen sie ungelöst. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung. Auf Platinblech erhitzt, sublimirt sie theilweise und schmilzt unter partieller Zersetzung. Bei etwa  $160$  bis  $170^\circ$  zersetzt sie sich unter Schmelzen. Ciamician und Silber halten für das Pyrrolalloxan die Constitutionsformel  $HNC_4H_3-CO-CO-CO-NH-CO-NH_2$  für die wahrscheinlichste. Dafs der Körper eine einfache Additionsverbindung von Alloxan und Pyrrol sei, ist deshalb ausgeschlossen, weil er mit Kalihydrat kein Pyrrol regenerirt. Das durch die zuletzt erwähnte Behandlung entstehende Product  $C_7H_6N_2O_3$  könnte die Formel  $HNC_4H_3-CO-CO-CONH_2$  haben. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs das Derivat beim Schmelzen mit Kalihydrat Carbopyrrolsäure, allerdings nur in geringer Menge, giebt. Nicht günstigere Resultate wurden mit Baryumhydrat, durch längeres



Kochen mit Kalilauge oder durch Oxydation, erzielt. Wenn man die noch unbekannte Verbindung  $\text{CHO}-\text{CO}-\text{COOH}$  als *Mesoxylsäure* bezeichnet, so würden sich die oben beschriebenen Körper  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$  und  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$  als *Pyrrylmesoxylharnstoff* resp. *Pyrrylmesoxylamid* auffassen lassen.

O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> haben *Pyrrol*, *Aethylpyrrol*, *Phenylpyrrol*,  *$\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol* und  *$\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure* mit *Diazoverbindungen* der Benzol- und Naphtalinreihe combinirt. Unter allen Versuchsbedingungen ergaben sich dabei nur Azoverbindungen, keine Diazoamidokörper.— Die Reaction des Pyrrols mit Diazoderivaten verläuft verschieden, je nachdem man die Körper in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung zusammenbringt. In saurer, zweckmäfsig essigsaurer Flüssigkeit entsteht ein *normaler Azofarbstoff*, in neutraler oder alkalischer ein Disazokörper oder ein Gemenge eines solchen mit einer Azoverbindung. *Pyrrolazobenzol*,  $\text{C}_4\text{NH}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , ergiebt sich in folgender Weise: Pyrrol (10 g) wird in Alkohol (500 g) gelöst, eine Lösung von essigsaurem Natrium (25 g) in wenig Wasser und allmählich eine mäfsig concentrirte Auflösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Dabei mufs sehr sorgfältig mit Eis gekühlt werden. Die gelbe Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Eiswasser gelbe Nadeln ausfallen, die wiederholt aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die derart resultirenden, hellcitronengelben Nadeln schmelzen bei  $62^\circ$ . Bei mangelhafter Abkühlung tritt ein grünes Harz auf. Pyrrolazobenzol löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroin. Aus letzterem erscheint es in compacten, gut ausgebildeten Krystallen mit bläulichem Reflex. Der Körper hat basische Eigenschaften. Er wird von verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe sehr leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. Das *Chloroplatinat* stellt kleine, mennigrothe, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln vor. Beim Kochen der Lösungen erfolgt Zersetzung unter Braunfärbung. Reductionsmittel spalten das Pyrrolazobenzol sehr leicht. Beim Behandeln des letzteren mit Zinkstaub

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2251.

in alkalischer Lösung entsteht Anilin. Kleine Mengen des Azokörpers lassen sich unzersetzt destilliren. — In Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien liefert Pyrrol (1 Mol.) mit Diazobenzolchlorid (1 Mol.) vorwiegend *Pyrroldisazodibenzol*,  $C_4NH_3(-N=NC_6H_5)_2$ , neben wenig Pyrrolazobenzol. Ersteres wird glatt bei Anwendung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung auf 1 Mol. Pyrrol erhalten, ferner durch Zusammenbringen des Pyrrolazobenzols in alkalischer alkoholischer Lösung mit Diazobenzolchlorid in der Kälte. Zur Darstellung des Pyrroldisazodibenzols mischt man zweckmässig Pyrrol mit 20 bis 30 Thln. verdünnter Natronlauge, setzt etwas Alkohol hinzu und trägt unter sorgfältigem Kühlen nach und nach 2 Mol. Diazobenzolchlorid ein. Der sich allmählich abscheidende Körper bildet prächtige, bronceglänzende, rothbraune Blättchen, nachdem er durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt worden ist. Derselbe löst sich ziemlich schwer in Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Benzol. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schön blau gefärbt. Durch diese Reaction unterscheiden sich die einfachen *Disazopyrrolderivate* scharf von den in starker Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen. Wasser scheidet aus den blauen Lösungen ziegelrothe Flocken ab. Kalte, verdünnte Salzsäure nimmt das Pyrroldisazodibenzol mit rothgelber Farbe auf. Die concentrirte Säure verwandelt es in harzige, grünschwarze Massen. Die Alkohollösungen der Disazoverbindung geben auf Zusatz starker Salzsäure schöne, tiefrothviolette Flüssigkeiten, mit etwas Alkalilauge eine schöne fuchsinrothe Färbung. Das Pyrroldisazodibenzol schmilzt bei  $131^\circ$  und lässt sich bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. — Durch Kochen des Pyrroldisazodibenzols in alkoholischer Lösung mit Natron (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl, bis die Flüssigkeit braungelb wird und Zusatz von Natronlauge keine rothe Färbung mehr hervorruft, entsteht *Methylpyrroldisazodibenzol*,  $C_4N(CH_3)H_2(-N=NC_6H_5)_2$ , welches aus Alkohol in feurigrothen, schönen Blättchen vom Schmelzpunkt  $196^\circ$  krystallisirt. — *Pyrrolazo-p-toluol*,  $C_4NH_4-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$ , erhält man, unter

Anwendung von p-Diazotoluolchlorid statt des Diazobenzolchlorids, in derselben Weise wie das Pyrrolazobenzol. Es ähnelt dem letzteren sehr in seinem Verhalten und bildet hellgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 82°, die oft feder- oder büschelförmig angeordnet sind. — *Pyrroldisazodi-p-toluol*,  $C_4NH_3=[-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$ , wird ganz analog dem Pyrroldisazodibenzol gewonnen. Es krystallisirt in schönen, rothen Prismen mit stahlblauem Reflex, löst sich sehr schwer selbst in kochendem Alkohol, schmilzt bei 179° und wird von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe aufgenommen. Bei Zusatz von starker Schwefelsäure zu der alkoholischen Auflösung des Körpers entsteht eine rothviolette Färbung. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol*,  $C_4N(C_2H_5)H_2=[-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$ , wird erhalten durch Lösen der vorigen Verbindung in sehr viel heißem Alkohol, Zusatz von 1 Mol. Aetznatron und Kochen mit einem Ueberschuß von Jodmethyl, bis die anfangs rothe Farbe in Hellbraun übergegangen ist. Schon hierbei scheidet sich der neue Körper in schönen, dem Amidoazobenzol in der Farbe völlig gleichenden Nadeln aus. Diese lösen sich schwer in Alkohol und die feurigrothgelbe Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert. Hierdurch unterscheidet sich dieser Körper scharf vom vorigen. Das äthylirte Product schmilzt bei 180°. Es ist identisch mit einem von H. Koch (siehe weiter unten) aus Aethylpyrrol und p-Diazotoluolchlorid erhaltenen Körper: — *Pyrrolazo- $\alpha$ -naphthalin*,  $C_4NH_4-N=N_{[\alpha]}C_{10}H_7$ , bildet schöne, rothgelbe Blättchen mit schwach violettem Oberflächenglanz, die leicht in Alkohol löslich sind, bei 103° schmelzen und in ihren allgemeinen Charakteren den entsprechenden Verbindungen aus Diazobenzol und Diazotoluol sehr ähneln. — *Pyrroldisazodi- $\alpha$ -naphthalin*,  $C_4NH_3=[-N=N_{[\alpha]}C_{10}H_7]_2$ , stellt schöne, cantharidenglänzende, in Alkohol mit tiefdunkelgelbrother Farbe lösliche Nadelchen vor. Diese Lösung wird in der Kälte durch starke Salzsäure malvenähnlich gefärbt. Die Auflösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist blau und giebt auf Zusatz von Wasser eine Fällung dunkelvioletter Flocken. — *Pyrrolazo- $\beta$ -naphthalin*,  $C_4NH_4-N=N_{[\beta]}C_{10}H_7$ , fällt beim Eintragen einer stark salzsauren Lösung von Diazo- $\beta$ -naphthalinchlorid

in eine Auflösung von Pyrrol in etwa 50 Thln. Alkohol, bei Anwesenheit von essigsaurem Natrium, in dunkelgrüngelben Blättchen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet die Verbindung sehr schöne, goldbroncefarbige Blättchen vom Schmelzpunkte  $101^{\circ}$ . — *Pyrroldisazodi- $\beta$ -naphthalin*,  $C_4NH_3 = [-N=N[\beta]C_{10}H_7]_2$ , zeigt kupferbroncefarbige, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$ , die sich in starker Schwefelsäure mit blauer, sehr rasch in ein schmutziges Dunkelbraun umschlagender Farbe lösen. Die Auflösung in Alkohol wird durch starke Salzsäure rothviolett gefärbt; der letztere nimmt den Körper ziemlich schwer auf. — *Pyrroldisazobenzol- $\beta$ -naphthalin*,  $C_4NH_3 = [-N=NC_6H_5, -N=N[\beta]C_{10}H_7]$ , entsteht, wenn man Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung mit Soda und Diazo- $\beta$ -naphthalin zusammenbringt. Es scheidet sich derart in kleinen, bei  $151^{\circ}$  schmelzenden, schwer in Alkohol löslichen, ziegelrothen Blättchen mit bläulichem Reflex ab. Das in gleicher Weise aus Pyrrolazo- $\beta$ -naphthalin und Diazobenzolchlorid entstehende *Pyrroldisazo- $\beta$ -naphthalinbenzol* ist mit der vorigen Substanz identisch. Diese Thatsache spricht für eine symmetrische Stellung der Azogruppen zum Pyrrolstickstoff. — Um *Phenylpyrrolazobenzol*,  $C_4N(C_6H_5)H_3 - N=NC_6H_5$ , darstellen zu können, wurde aus Pyrrolkalium und Brombenzol das *Phenylpyrrol* bereitet und dieses mit Diazobenzolchlorid so behandelt, wie oben für das Pyrrol und Aethylpyrrol angegeben worden ist. — Das *Phenylpyrrolazobenzol*,  $C_4N(C_6H_5)H_3 - N=NC_6H_5$ , bildet schöne, bläulich schimmernde, braune Prismen oder lange, dünne, rothgelbe Nadeln mit schwachem bläulichem Reflex. Der Schmelzpunkt ist  $117^{\circ}$ . Alkohol nimmt es ziemlich leicht, concentrirte Schwefelsäure mit rothvioletter, alkoholische Salzsäure mit blutrother Farbe auf. Zinkstaub reducirt die Lösung der Verbindung in Ammoniak oder Natronlauge rasch, unter Bildung von Anilin und einer, farblose Blättchen bildenden Substanz. Letztere färbt sich äufserst rasch bläulichroth, dann dunkelschwarz. Wahrscheinlich ist sie *Amidophenylpyrrol*. — Aus Diazo-p-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung erhielt H. Koch das *Pyrrolazo-p-dimethylamidobenzol*. Es wurde p-Dimethylphenylen-

diamin (1 Thl.) in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt und das Ganze in eine, mit Eis gut gekühlte Lösung von überschüssigem Pyrrol (1 Thl.) in sehr verdünnter Natronlauge, bei Gegenwart von etwas Alkohol, nach und nach eingetragen. Dabei schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen in Alkohol gelöst wurde. Aus der mit Thierkohle gekochten grünen, noch heißen Lösung fällte 1 Vol. heißes Wasser den neuen Körper in grün schillernden, schönen Blättchen vom Schmelzpunkt  $159^{\circ}$  aus. Die *Salze* dieser Base sind grün gefärbt. Letztere bildet anscheinend zwei Reihen von Salzen. Stark verdünnte Salzsäure löst sie mit schön grasgrüner, concentrirte Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Der in der salzsauren Lösung durch Platinchlorid hervorgerufene dunkelgrüne Niederschlag scheint amorph zu sein. — H. Koch stellte auch die *Azofarbstoffe* aus *Aethylpyrrol* dar, welche meistens schön krystallisiren. Das *Aethylpyrrolazo-p-toluol*,  $C_4N(C_2H_5)H_3 - N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$ , wurde durch Eintragen von Diazo-p-toluolchlorid in eine alkoholische Lösung von Aethylpyrrol (1 Thl. in 60 Thln. Alkohol) bei Gegenwart von überschüssigem essigsaurem Natrium und unter Kühlen mit Eisstücken bereitet. Als Er nach einiger Zeit Eiswasser hinzufügte, entstand ein gelbrother Niederschlag, der aus Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser in dicken rothen Prismen auskrystallisirte. Diese schmolzen bei  $62^{\circ}$ . Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber, verdünnte Salzsäure mit rothgelber Farbe. Das in kaltem Wasser schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet kleine, ziegelrothe Nadeln. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol* ergiebt sich glatt bei der Reaction von 1 Mol. Diazo-p-toluolchlorid, in alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat, auf Aethylpyrrolazo-p-toluol. Es ist identisch mit dem S. 733 beschriebenen Aethylpyrroldisazodi-p-toluol. — Das genau analog dem Aethylpyrrolazo-p-toluol zu erhaltende *Aethylpyrrolazo-β-naphtalin*,  $C_4N(C_2H_5)H_3 - N=N_{[\beta]}C_{10}H_7$ , krystallisirt in dicken rothen Tafeln vom Schmelzpunkt  $74^{\circ}$ . Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelrothgelber Farbe, verdünnte Salzsäure ziemlich schwer auf. Das ebenfalls schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet

kleine, bordeauxrothe Nadeln. — Als Diazobenzolchlorid oder Diazo-p-toluolchlorid in eine eiskalte alkalische Lösung von  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure<sup>1)</sup> eingetragen wurde, entstanden sofort rothe Farbstoffe, die sich aber als Pyrroldisazodibenzol und Pyrroldisazodi-p-toluol erwiesen. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den *Methyläther* der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure scheint nur eine Azo-, nicht eine Disazoverbindung erzeugt zu werden. — Schließlich wurde noch das Verhalten des Diazobenzolchlorids gegen  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyrrol<sup>2)</sup> in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsauerm Natrium untersucht. Es resultirte eine stark basische Substanz, die sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure unverändert auflöste, durch Ammoniak in citronengelben Flocken wieder ausgefällt wurde. Der Körper löste sich leicht in Aether und Alkohol, mit gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das sehr charakteristische *salzsaure Salz* krystallisirte aus warmer verdünnter Salzsäure in schönen, rothgelben Prismen. Das goldgelbe *Chloroplatinat* war schwer in kaltem Wasser löslich. Die Base krystallisirte aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Sie scheint eine Azoverbindung zu sein. — Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol- $\beta$ -naphthalins mit dem Pyrroldisazo- $\beta$ -naphthalinbenzol läßt sich schließen, daß die Azogruppen in das Pyrrolmolekül in symmetrischer Stellung zum Stickstoff eintreten. Obige Disazokörper wären demnach entweder  $\alpha\alpha$ - oder  $\beta\beta$ -Derivate des Pyrrols. Daß die  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure mit Diazosalzen unter Zerstörung der Carboxylgruppe dieselben Producte liefert wie Pyrrol selbst, spricht für die  $\alpha\alpha$ -Stellung. Andererseits zeigt das Verhalten des  $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrols, daß, falls die  $\alpha$ -Positionen beide besetzt sind, die Diazoverbindungen auch in die  $\beta$ -Stellungen eingreifen können.

G. Ciamician und P. Silber<sup>3)</sup> ließen Essigsäureanhydrid auf die *Homopyrrole* (*Methylpyrrole*<sup>4)</sup>) einwirken, und zwar direct auf das Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Homopyrrol, wie es sich nach der Methode von Ciamician und Dennstedt<sup>5)</sup> aus dem Thieröle

1) JB. f. 1884, 620. — 2) JB. f. 1885, 809. — 3) Ber. 1886, 1408; Gazz. chim. ital. 16, 352. — 4) JB. f. 1881, 423. — 5) Dieser JB. S. 721.

mit Hülfe von Aetzkali gewinnen läßt. Zur Isolirung der Methylpyrrole wurde Thieröl zunächst von den Pyridinbasen und den Nitrilen der Fettsäuren befreit, sodann fractionirt, und der über  $140^{\circ}$  siedende Antheil wiederholt mit wenig Kali gekocht, welches zunächst das Pyrrol bindet. Man gießt schliesslich das unangegriffene Oel von dem dunkel gefärbten, geschmolzenen Bodensatze der letzten Operationen ab, wäscht diesen mehrmals mit absolutem Aether und zersetzt ihn mit Wasser. Das resultirende ölige Gemisch der höheren Pyrrole wurde mit Wasserdampf destillirt, dann rectificirt und der zwischen  $140$  und  $153^{\circ}$  übergehende Theil direct acetylirt. In dem vorliegenden *Thieröle* war der Gehalt an Homopyrrolen sehr gering. Der letztere scheint je nach der Herkunft des Rohmaterials stark verschieden sein zu können. Das Gemisch der Homopyrrole (25 g) wurde mit Essigsäureanhydrid (150 g) und frisch geschmolzenem Natriumacetat (30 g) am Rückflusskühler sechs bis acht Stunden lang zum Sieden erhitzt, die dunkle Reaktionsmasse unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein schwach nach Benzaldehyd riechendes Oel über, welches weiter unten näher besprochen werden wird. Den theilweise verharzten Destillationsrückstand neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium, zieht wiederholt mit Aether aus, destillirt dessen öligen, braunen Verdunstungsrückstand um und kühlt das Product durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz ab. Die theilweise erstarrte Masse wurde abgesaugt, das ablaufende Oel noch mehrmals in gleicher Weise abgekühlt u. s. w. Die festen krystallinischen Ausscheidungen ergaben beim wiederholten Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine, weisse, bei  $85$  bis  $86^{\circ}$  schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung  $C_4H_3N(CH_3, COCH_3)$ . Da heisse Kalilauge den Körper nicht zersetzt und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Silberverbindung resultirt, so ist die Verbindung nicht Acetylmethylpyrrol, sondern ein Homologes des Pyrrolmethylketons und demnach als *Methylpyrrylmethylketon* oder *Pseudoacetylmethylpyrrol* (*Pseudoacetylhomopyrrol*),  $HN(CH_3)C_4H_2-CO-CH_3$ , zu bezeichnen. Die Substanz siedet unzersetzt bei



240°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform, schwerer in heissem Wasser. Die *Silberverbindung*,  $C_4H_2(CH_3, COCH_3)N Ag$ , fällt aus der wässrigen Lösung des Körpers auf Zusatz von salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak als weißer Niederschlag aus. Das oben erwähnte, mit Wasserdampf übergegangene Oel mit an Benzaldehyd erinnerndem Geruche wurde zur weiteren Reinigung noch mehrmals mit Dampf umdestillirt, schliesslich mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand wiederholt fractionirt destillirt. Es resultirten derart zwei Fractionen von den resp. Siedepunkten 196 bis 197° und 202 bis 203° und von gleicher Zusammensetzung, nämlich  $C_7H_9NO$ . Es sind *Acetylmethylpyrrole*, welche die Acetylgruppe an den Stickstoff gebunden enthalten. Sie sind fast unlöslich in Wasser, geben mit ammoniakalischer Silberlösung keine *Silberverbindungen* und werden durch Alkalien leicht verseift. — *Pyrrylendimethyldiketon* ergab bei der Oxydation<sup>1)</sup> mit übermangansaurem Kalium eine *Carbopyrrylglyoxylsäure*,  $(C_4H_2NH)=[-COCO OH, -COOH]$ , deren *Methyläther* bei 144 bis 145° schmolz. Diese Säure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat eine *Pyrroldicarbonsäure*,  $(C_4H_2NH)=[(-COOH)_2]$ , deren *Methyläther* bei 132° schmilzt.

M. Dennstedt und Zimmermann<sup>2)</sup> untersuchten die Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid* auf die *C-Monomethylpyrrole* ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Homopyrrol<sup>3)</sup>),  $C_4H_3(CH_3)NH$ . — Als 5 g des bei 142 bis 143° siedenden C-Methylpyrrols ( $\beta$ -Homopyrrols) in 3 Vol. Eisessig gelöst und mit etwa 10 g Phtalsäureanhydrid fünf Stunden in geschlossenem Robre auf ungefähr 200° erhitzt wurden, resultirte eine halb feste schwarze Masse. Man spült diese mit heissem Alkohol in eine Schale, verdampft vollständig zur Trockne und krystallisirt wiederholt aus siedendem Alkohol um. Dabei resultirt die entstandene Verbindung zunächst in rothgelben, zuletzt in braunen Nadeln, welche bei wiederholtem Sublimiren schön citrongelbe, gefiederte Nadeln liefern. Letztere — von der

<sup>1)</sup> Vgl. Dieselben, JB. f. 1885, 1638; diesen JB. S. 723. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2200. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 423.

Zusammensetzung  $C_{13}H_9NO_2$  — erweichen bei  $205^\circ$  und sind bei  $215^\circ$  zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Aether. Er zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Aus seiner Lösung in warmer verdünnter Kalilauge läßt sich nach dem Ansäuern die freie *Säure*  $C_{13}H_{11}NO_3$  durch Aether ausziehen. Diese hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunes Oel, welches beim Stehen rasch krystallinisch erstarrt. Man kann die Säure aus heißem Wasser oder besser durch wiederholtes Lösen in warmem Aether, Schütteln mit Thierkohle und Verdunstenlassen umkrystallisiren. Die so in farblosem Zustande erhaltene Substanz beginnt bei  $150^\circ$  sich zu bräunen und schmilzt bei  $159^\circ$  zu einer schwarzen Flüssigkeit. Sie geht leicht in ihr Anhydrid über, und zwar durch Erhitzen (unter starker Zersetzung) oder durch Kochen in wässriger Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak. Ihr *Silbersalz*,  $C_{13}H_{10}NO_3Ag$ , fällt aus einer Lösung der Säure in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Silbernitratlösung und etwas Ammoniak als weißes, krystallinisches Pulver nieder, welches sich in überschüssigem Ammoniak löst. — Als das C-Methylpyrrol vom Siedepunkte  $147$  bis  $148^\circ$  ( $\alpha$ -Homopyrrol) in gleicher Weise mit Phtalsäureanhydrid behandelt und das Product wie oben weiter behandelt wurde, resultirten den dort beschriebenen ähnliche, gelbe Nadeln, welche bei  $151^\circ$  weich wurden und bei  $157^\circ$  zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute war sehr schlecht. Auch dieser Körper — von der Zusammensetzung  $C_{13}H_9NO_2$  — zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Verdünnte Kalilauge nimmt ihn in der Wärme auf. Nach dem Ansäuern läßt sich dann die *Säure*  $C_{13}H_{11}NO_3$  durch Aether extrahiren. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als braunrothes Oel, welches bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer röthlichen, körnig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese mit kaltem Alkohol gewaschen, so resultirt unter erheblichem Substanzverluste die Säure in farblosen, bei  $170$  bis  $172^\circ$  zu einer dunkelrothen bis schwarzen Flüssigkeit schmelzenden Krystallen. Das *Silbersalz* wird aus einer Lösung

der Säure in Ammoniakflüssigkeit durch salpetersaures Silber als weißes Krystallpulver abgeschieden.

M. Dennstedt und J. Zimmermann<sup>1)</sup> haben die Einwirkung des *Paraldehyds* auf *Pyrrol* studirt. Gleiche Theile beider Flüssigkeiten reagiren, in Gegenwart von gekörntem Chlorzink, rasch unter Braunfärbung und Selbsterhitzung der Masse bis zum Sieden auf einander. Nachdem die freiwillige Einwirkung schwächer geworden war, wurde noch einige Zeit gekocht, sodann Wasser zugesetzt und im Dampfstrom destillirt, wobei nur Wasser und Paraldehyd übergingen und eine beträchtliche Menge eines braunen Harzes hinterblieb. Bei der abermaligen Destillation des letzteren mit Aetzkali und Dampf schmolz das Harz, ohne eine alkalisch reagirende oder eine sonstige neue Substanz (*Picolin*) übergehen zu lassen. Bei der directen Destillation des getrockneten Harzes bis zur Verkohlung der ganzen Masse stieg das Thermometer bis zu 200° und es ergab sich ein Product, welches stark nach Pyrrol roch und etwa zur Hälfte aus solchem bestand. Bei der fractionirten Destillation ging nach dem Pyrrol eine grössere Portion bei 160 bis 170°, ein Rest später bis gegen 190° über. Der Theil vom Siedepunkte 160 bis 170° hatte pyrrolähnlichen Geruch. Es hatte sich wahrscheinlich ein *höheres Pyrrol* gebildet. Letzteres sowie auch Pyrrol selbst scheint mit dem Chlorzink eine nicht durch siedendes Wasser und Alkali, wohl aber durch Destillation zerlegbare Doppelverbindung eingegangen zu sein. In der That bildete sich beim Kochen einer Mischung aus 10 g Pyrrol und 60 g Toluol mit einigen Grammen gekörntem Chlorzink nach kurzer Zeit ein Harz, welches nach Entfernung des Toluols bei der Destillation einen Theil des angewandten Pyrrols zurücklieferte. Dieses Verhalten des Pyrrols läßt sich indessen zu seiner Abscheidung aus dem Thieröl nicht wohl verwerthen. — Bei einem zweiten Versuche wurden 50 g Pyrrol, 50 g Paraldehyd und 12 g gekörntes Chlorzink zusammengebracht. Nach Beendigung der freiwilligen Reaction erhitzten Sie noch einige Zeit zum Kochen und unter-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2189.

warfen dann das Product direct der fractionirten Destillation. Nachdem Wasser, Paraldehyd und Pyrrol fortgegangen waren, wurden die höher siedenden Antheile getrennt aufgefangen und noch mehrmals rectificirt. Sie lieferten schliesslich nur Pyrrol, eine grössere von 160 bis 170° siedende und eine kleinere von 175 bis 185° siedende Fraction. Diese höher siedenden Antheile erwiesen sich als wahre Pyrrole und lieferten sowohl beim Kochen mit Kalium als mit Aetzkali Kaliumverbindungen. Sie unterschieden sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure wesentlich von einander. Die höher siedende löste sich in der Säure beim Erwärmen mit brauner Farbe und wurde durch Alkali anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Das von 160 bis 170° übergehende Product wurde in Toluol gelöst und einige Stunden mit überschüssigem Alkali gekocht, wobei sich letzteres bald mit einer durchsichtigen, goldgelben Schicht bedeckte. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Erhitzen, gießt nach dem Erkalten das Toluol ab, wäscht den festen Rückstand wiederholt mit Aethyläther nach, zersetzt ihn durch Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Aether erschöpft, der Auszug mit Kali getrocknet, verdunstet und der Rückstand fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging nunmehr von 163 bis 165° über. Es war ein farbloses, pyrrolartig riechendes Oel, welches sich an der Luft und am Lichte rasch dunkel färbte und mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, in concentrirter Salpetersäure löslichen Niederschlag lieferte. Die Substanz ist ein *Aethylpyrrol* oder ein *Dimethylpyrrol*,  $C_6H_9N$ , wie sich aus der Analyse ergab, und hat sich (neben Essigsäure) nach der Gleichung  $C_4H_5N + 2C_2H_4O = C_6H_9N + C_2H_4O_2$  gebildet. Der Körper ist mit dem Dimethylpyrrol von Weidel und Ciamician<sup>1)</sup>,  $\alpha$ - $\delta$ -Dimethylpyrrol von Knorr<sup>2)</sup>, nicht identisch, obgleich die beiden Substanzen gleiche Siedepunkte (165°) zeigen. Dennstedt und Zimmermann bezeichnen den neuen Körper vorläufig als *C-Aethylpyrrol*. Als 20 g C-Aethylpyrrol mit 120 g Acetanhydrid und 24 g geschmolzenem essigsaurem Natrium sechs

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 1127. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 809.

bis acht Stunden am Rückflussskühler gekocht wurden, ergab sich *N-Acetyl-C-Aethylpyrrol*,  $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_5O)$ , neben *C-Acetyl-C-Aethylpyrrol*,  $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_5O)NH$ . Zur Trennung der beiden Körper destillirt man den Ueberschuss an Essigsäureanhydrid im Vacuum ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf. Dabei geht ein schweres Oel über, welches mit Aether aufgenommen wird. Den Verdunstungsrückstand des letzteren unterwirft man der fractionirten Destillation, wobei zunächst Wasser und Essigsäure übergehen, dann, nachdem die Temperatur rasch auf  $200^\circ$  gestiegen, die Hauptmenge zwischen  $210$  und  $230^\circ$  destillirt. Bei  $245^\circ$  unterbricht man die Destillation und vereinigt den Rückstand mit der auf C-Acetyl-C-Aethylpyrrol zu verarbeitenden Masse. Durch wiederholte Rectification der bei  $220$  bis  $230^\circ$  übergegangenen Fraction gelang es zwar nicht, ein Product von constantem Siedepunkte zu erhalten, jedoch lieferte die schliesslich erhaltene Substanz bei der Analyse Zahlen, welche gut zur Formel  $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_5O)$  des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols stimmten. Der frisch destillirte Körper ist farblos, färbt sich am Lichte sowie an der Luft sehr rasch braun und verharzt. Kochende Alkalilauge spaltet die Acetylgruppe ab und erzeugt wieder C-Aethylpyrrol. Der nach Uebertreiben des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols verbliebene Rückstand wurde mit viel Wasser und Thierkohle gekocht, das aus dem erkalteten Filtrate sich ausscheidende ölige Product mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand nochmals mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat abermals mit Aether extrahirt und der Auszug verdunstet. Die nach längerem Stehen blätterig erstarrte Masse lässt man auf porösen Thonplatten absaugen und unterwirft sie der Destillation. Es resultirt danach das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol in schönen, farblosen, bei  $47^\circ$  schmelzenden und bei  $249$  bis  $250^\circ$  siedenden Krystallen. Heisse Alkalien zerlegen die Verbindung nicht. Aus einer Lösung der letzteren in sehr verdünntem Alkohol, welcher die berechnete Menge von salpetersaurem Silber zugesetzt wurde, fällten einige Tropfen Ammoniak einen weissen, krystallinischen Niederschlag:  $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_5O)NAg$  aus. Das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol liefert mit Benzaldehyd leicht ein Condensationsproduct.

Zur Darstellung des letzteren kocht man den zuerst genannten Körper etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit etwa 1 Thl. Benzaldehyd und mit verdünntem Alkali am Rückflusskühler. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten eine krystallinische, gelbe Masse aus, die nach dem Waschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in langen, gelben, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln die Verbindung  $C_4H_2(C_2H_5)NH-CO-CH=CH(C_6H_5)$  — *C-Aethylcinnamylpyrrol* — liefert. Die gemischten Alkohollösungen des letzteren und der berechneten Menge salpetersauren Silbers ergaben, nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks, beim Eingießen des Ganzen in Wasser die *Silberverbindung* als voluminösen, gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen und darauf folgendem, wiederholtem Ausziehen mit Aether der Formel  $C_4H_2(C_2H_5)NAg \cdot CO-CH=CH(C_6H_5)$  entsprach. — Dieselben haben die bereits von Weidel und Ciamician<sup>1)</sup> studirte Einwirkung von Acetanhydrid auf *C-Dimethylpyrrol* nochmals untersucht, und zwar wurden die Versuche genau in der gleichen Weise wie oben beim C-Aethylpyrrol ausgeführt. Es bildete sich neben dem bekannten *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* ein *C-Acetyl-C-Dimethylpyrrol*,  $C_4H(CH_3)_2(C_2H_5O)NH$ , dessen Isolirung in reinem Zustande aber große Schwierigkeiten bereitete. Die Reaction verläuft hier analog wie oben. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum abdestillirt, sodann durch Wasserdampf ein Theil des nur sehr schwer sich verflüchtigenden N-Acetyl-C-Dimethylpyrrols übergetrieben, der Rückstand mit viel Wasser versetzt, mit Thierkohle einige Zeit gekocht und heiß filtrirt. Das Filtrat zogen Sie mit Aether aus und destillirten den Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt, wobei die Hauptmenge bei 260 bis 280° überging. Sie bestand aus dem N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol<sup>1)</sup>. Ebenso verhielt sich das mit Wasserdampf übergetriebene Product. Der geringe, bei 280° noch nicht übergegangene Theil des Reactionsproductes wurde mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat mit Aether ausgezogen und dessen ölicher Verdunstungsrückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Das

---

<sup>1)</sup> In der JB. f. 1880, 1127 besprochenen Abhandlung.

so gewonnene Product erstarrte schon innerhalb von 24 Stunden zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, welche man absaugt. Die bei 83 bis 85° schmelzende Substanz löste sich zwar in den meisten Lösungsmitteln leicht auf, liefs sich aber nicht durch Umkrystallisiren reinigen, weil sie nur schwer und schlecht krystallisirte. Durch Lösen des Körpers in sehr verdünntem Alkohol und Zusatz der berechneten Menge salpetersauren Silbers, sowie einiger Tropfen Ammoniak ergibt sich ein reichlicher Niederschlag, der sehr rasch braun und schwarz wird, indem sich metallisches Silber bildet. *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* reducirt Silbernitrat nicht. Dasselbe löst sich nicht unbeträchtlich in heifsem Wasser. — Wird *C-Aethylpyrrol* mit 5 Vol. starker Salzsäure zwei Stunden auf 120 bis 140° erhitzt, so entsteht ein *Dihydropicolin*,  $\text{NH}=[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-]$ . Dieser Vorgang verlangt, dafs die Aethylgruppe im C-Aethylpyrrol die  $\beta$ -Stellung einnimmt. Zur Abscheidung der entstandenen Hydrobase übersättigt man die abgekühlte Reaktionsmasse stark mit Kalilauge, destillirt mit Wasserdampf, so lange alkalisch reagierende Substanzen übergehen, säuert das Destillat stark mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und wiederholt die vorstehend beschriebene Behandlung. Die auf ein geringes Volum eingedampfte wässerige Lösung wird nach dem Filtriren mit festem Aetzkali versetzt, wobei viel Ammoniak entweicht, mit Aether extrahirt, der Auszug verdunstet, mit Salzsäure aufgenommen und Platinchlorid hinzugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Stehen das *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , in rothen Nadeln aus, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und aus dieser Auflösung durch starken Alkohol und viel Aether als hellgelbe, krystallinische Masse wieder ausgefällt werden. Die letztere hatte nach dem Trocknen bei 100° die obige Zusammensetzung. — Betreffs der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das *C-Dimethylpyrrol* von Weidel und Ciamician (a. a. O.) bestätigen Dennstedt und Zimmermann die Angaben der Ersteren (a. a. O.). — Dieselben untersuchten ferner die Einwirkung starker Salzsäure auf die isomeren *C-Monomethylpyrrole*,  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{NH}$  ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Homopyr-



rol<sup>1)</sup>, vom Siedepunkte 147 bis 148° und 142 bis 143°. Da bei der von Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup> angegebenen Methode zur Abscheidung der Pyrrole aus dem Thieröle die höher siedenden sich nicht mit dem Kali verbinden, so lange noch niedriger siedende vorhanden sind, so verfährt man zur Abscheidung der beiden Methylpyrrole aus der bei 140 bis 150° siedenden Fraction des in üblicher Weise gereinigten Thieröles in folgender Weise. Jene Antheile wurden wiederholt fractionirt, mit sehr kleinen Mengen Aetzkali am Rückflusskühler gekocht, die nach jedesmaligem Erkaltenlassen abgeschiedenen Kaliumverbindungen mit Aether gewaschen und jede einzeln für sich mit Wasser zersetzt. In dieser Weise ergaben die ersten Fällungen noch Pyrrol, die folgenden  $\beta$ - und die letzten  $\alpha$ -Homopyrrol. Die letzteren beiden Körper lieferten bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise stark nach Pyridin riechende Oele, und zwar in wesentlich höherer Ausbeute das  $\alpha$ -Homopyrrol. Die aus den gewonnenen Basen in obiger Weise dargestellten *Platindoppelsalze* hatten die Zusammensetzung  $(C_5H_7N.HCl)_2.PtCl_4$  des Salzes des *Dihydropyridins*. — Aus dem zur Gewinnung der höheren Pyrrole benutzten *Thieröle* liefs sich eine namhafte Menge einer bei etwa 155° siedenden Substanz abscheiden, welche wahrscheinlich ebenfalls ein *höheres Pyrrol* vorstellt. — Auch *Ketone* und *Acetessigäther* lassen sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Pyrrol condensiren.

M. Dennstedt und J. Zimmermann<sup>3)</sup> haben das *C-Acetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon*, *Pseudoacetylpyrrol*),  $CH_3-CO-C_4H_5NH$ <sup>4)</sup>, in alkalischer Lösung reducirt. Zur Darstellung des Körpers versetzten Sie ein Gemenge von Pyrrol und Acetanhydrid mit Chlorzink in kleinen Portionen, kochten nach Ablauf der ersten stürmischen Reaction noch einige Zeit am Rückflusskühler und verfahren im Uebrigen nach der von Ciamician und Dennstedt<sup>5)</sup> angegebenen Methode. Zur Ausführung der Reduction liefsen Sie das Pyrrylmethylketon mit 50 Thln. Wasser

<sup>1)</sup> Ciamician, JB. f. 1881, 423. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 721; vgl. auch Ciamician und Silber, daselbst S. 736. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2204. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 614, 623. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 653.

und Natriumamalgam 24 Stunden stehen, worauf es völlig verschwunden war. Es bildet sich dabei *Pyrrylmethylinakon*,  $[C_4H_4N-, CH_3-]=C(OH)-C(OH)=[-C_4H_4N-, CN_3]$ , zu dessen Isolirung die klare Flüssigkeit mit Aether extrahirt, dessen ölicher Verdunstungsrückstand nach dem Erstarren durch Waschen mit Aether von einem anhaftenden Oele befreit und schließlic aus Aether in der Wärme umkrystallisirt wurde. Die resultirenden glasglänzenden Krystalle lösen sich nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin und enthalten 2 Mol. Krystallwasser. In wasserhaltigem Zustande schmelzen sie bei  $98^\circ$ , in wasserfreiem bei  $120^\circ$ . Nach Fock ist das Krystallsystem das monosymmetrische, und zwar ist  $a : b : c = 0,5029 : 1 : 0,3984$ ;  $\beta = 64^\circ 44'$ . Von Formen wurden beobachtet:  $\infty P(010)$ ,  $0P(001)$ ,  $\infty P(110)$  und  $+P(\bar{1}11)$ . Die Fundamentalwinkel waren  $(010) : (110) = 65^\circ 32'$ ;  $(001) : (110) = 67^\circ 08'$  und  $(001) : (\bar{1}11) = 50^\circ 28'$ . Sparbarkeit war nicht zu beobachten. Das neben dem *Pyrrylmethylinakon* in ziemlich erheblicher Menge gewonnene Oel halten Dennstedt und Zimmermann für *Pyrrylmethyalkohol* der Formel  $(C_4H_4N)CH(OH)CH_3$ . Der fragliche Körper erstarrt nicht, siedet bei  $290$  bis  $300^\circ$  unter partieller Zersetzung und färbt sich an der Luft rasch braun. — Bei der Reduction des *Pyrrylenphtalids*<sup>1)</sup> entsteht ein Product, welches in langen, bei  $110^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

A. Ladenburg<sup>2)</sup> theilte Untersuchungen einiger *Pyridinbasen* ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -*Monomethylpyridin* oder  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -*Picolin*,  $\alpha\alpha'$ - und  $\alpha\gamma$ -*Dimethylpyridin*,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -*Monoäthylpyridin*,  $\alpha\gamma$ -*Diäthylpyridin*,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -*Isopropylpyridin*) mit, über welche Er und Seine Schüler schon in einem anderen Journale<sup>3)</sup> berichtet hatten. Nachzutragen ist Folgendes. Das  $\beta$ -*Methylpyridin*<sup>4)</sup> zeigt bei  $0^\circ$  das spec. Gewicht 0,9771. Das *Chloroplatinat* des  $\gamma$ -*Methylpyridins*<sup>5)</sup> ist sehr schwer löslich und schmilzt bei  $225^\circ$ .

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 617, 624. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 692. — <sup>3)</sup> Siehe JB. f. 1885, 817 (Lange), 818 (Hesekiel), 821 ff. (Ladenburg und Roth), 828, 829 (Ladenburg); Dieser JB. weiter unten S. 769 ff. (Roth u. Lange). — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 819. — <sup>5)</sup> Dasselbst 818.

Die Mittheilung von G. La Valle<sup>1)</sup> über die Krystallform des *Chloroplatinats* des *Pyridins* ist auch in eine andere Zeitschrift<sup>2)</sup> übergegangen.

E. H. Keiser<sup>3)</sup> studirte die Einwirkung von *Chlor* auf *Pyridin*. Die trockene Base absorbirt trockenes Chlorgas begierig und unter Entbindung von Wärme. Die Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und scheidet Krystalle ab; schliesslich verwandelt sich das Ganze in eine bräunlichschwarze, feste Masse. Diese ist sehr zerfließlich an der Luft, sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Aceton. Sie liefs bei 116° ein Oel (*Pyridin*) überdestilliren. Bei 130° ging ein weißer, krystallinisch erstarrender Körper über und später noch eine gelbe, wachsähnliche Substanz in beträchtlicher Menge. Die bei 130° übergegangenen Krystalle, von welchen das überdestillirte *Pyridin* auf Zusatz von viel Wasser noch etwas lieferte, wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen alsdann bei 72°. Die langen, weißen Nadeln lösten sich leicht in *Pyridin* und Alkohol, aber nicht in Wasser. Sie waren luftbeständig und besaßen einen angenehmen aromatischen Geruch. Aus alkoholischer Flüssigkeit schied sich ein *Chloroplatinat* als schöne, gelbe, krystallinische Masse ab, deren Platingehalt zur Formel  $(C_5H_3Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$  des Platindoppelsalzes eines *Dichlorpyridins* stimmte. Die obigen weißen, bei 72° schmelzenden Krystalle hatten den Chlorgehalt des *Chlorhydrates*,  $C_5H_3Cl_2N.HCl$ , eines *Dichlorpyridins*. Eine vollständige Analyse konnte noch nicht vorgenommen werden. Das oben erwähnte wachsartige, gelbe Destillationsproduct siedete nach dem Rectificiren bei 218 bis 219° unter theilweiser Zersetzung. Es war äußerst hygroskopisch und wurde leicht von Alkohol aufgenommen. Aus einer wässerigen Lösung desselben fällte Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $(C_5H_3N.HCl)_2.PtCl_4$ , des *Pyridins*, es lag daher ein *Additionsproduct* von *Pyridin* mit Chlor vor. Die Analyse des Körpers führte zur Formel  $C_5H_3N.Cl$ . Die Substanz dissociirte sich bei der Bestimmung der

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 811. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 196 (Ausz.). — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 8, 308.

Dampfdichte (2,49) bei 250°. — Leitet man Chlor in eine Lösung von *Pyridin* (1 Vol.) in Wasser (1 Vol.) ein <sup>1)</sup>, so wird ebenfalls das Gas lebhaft absorbiert, die Flüssigkeit erwärmt sich und wird rasch dunkelroth. Unterbricht man aber jetzt die Zufuhr von Chlor, so erfolgt eine continuirliche Entwicklung von Gas, welches letztere als ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure identificirt wurde. Als Wasser zugesetzt wurde, fielen geringe Mengen eines weissen, flockigen Niederschlages aus, der nach dem Trocknen wie Chlorkalk roch <sup>1)</sup> und sich als identisch mit dem von Anderson <sup>1)</sup> erhaltenen weissen Pulver erwies. Aus einer alkoholischen Lösung der Substanz fällte Platinchlorid das Chloroplatinat,  $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$ , des Pyridins. Jenes weisse Pulver mußte somit ein Additionsproduct von Pyridin sein. Keiser hält es für *unterchlorigsaures Pyridin*,  $C_5H_5N.HOCl$ . Der Zersetzung dieses Salzes würde die oben erwähnte Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure zuzuschreiben sein. In der That entweicht Stickstoff beim Erwärmen von *Pyridin* mit *Hypochloriten* in wässriger Lösung, ebenso beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyridin in verdünnter wässriger Kalilauge. Im letzteren Falle können sogar Explosionen erfolgen, wenn nicht sorgfältig mit kaltem Wasser gekühlt wird. Als weitere Producte dieser Zersetzung ergaben sich *Chloroform* und *Dichloressigsäure*. Hierin sieht Keiser eine Art von Bestätigung der Riedel'schen <sup>2)</sup> *Pyridinformel*,  $N=[-CH=CH-CH-CH=CH-]$ .

H. N. Stokes und H. v. Pechmann <sup>3)</sup> haben weiter <sup>4)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak auf *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* und über die Synthese von *Pyridinderivaten* berichtet. — Während Ammoniak heftig mit *Acetondicarbonsäure* reagirt, wirkt es auf deren Aether viel gemäßigter ein. Alkoholisches Ammoniak ist in der Kälte fast wirkungslos und erzeugt in der Hitze Kohlensäure neben carbaminsaurem Ammonium und anderen, nicht untersuchten Producten. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak entstehen je nach den Versuchsbedingungen ver-

<sup>1)</sup> Vgl. Anderson, JB. f. 1857, 394. — <sup>2)</sup> Vgl. die JB. f. 1883, 1210 citirte Abhandlung. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2694; Am. Chem. J. 8, 375. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1395.

schiedene Körper. Kühlt man durch Eis eine Mischung von gewöhnlichem wässerigem Ammoniak und jenem Aether, so fallen farblose Nadeln,  $C(OH)(NH_2)(CH_2CO_2C_2H_5)_2$  (?), aus, die unterhalb  $+15^\circ$  schmelzen und dann nicht wieder fest werden. Der gleiche Körper scheint beim Einleiten von Ammoniakgas in den reinen oder mit Aethyläther verdünnten Acetondicarbonsäureäther zu resultiren. Aether und Alkohol nehmen die *Verbindung* leicht auf. Säuren zerlegen ihn in Ammoniak und Acetondicarbonsäureäther.  $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäure-Aethyläther,  $C(OH, NH_2) = [-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5]^1$ , wie der Körper in der einen Quelle (Ber.), oder  $\beta$ -Imidoglutaminsäure-Aethyläther,  $CNH = [-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5] \cdot H_2O$ , wie derselbe in dem anderen Journale (Am. Chem. J.) genannt wird, resultirt bei längerer Einwirkung von sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther. Man schichtet 1 Vol. einer in einer Kältemischung gesättigten Ammoniaklösung vorsichtig über 1 Vol. stark gekühlten Acetondicarbonsäureäther, verschließt sodann das Gefäß fest, mischt und bringt eine etwaige flüssige Ausscheidung durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas in Lösung. Es resultiren dabei zunächst Krystalle der obigen leicht schmelzbaren *Verbindung*, die bald wieder verschwinden, und nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse. Die abgesaugte, mit Aether gewaschene und aus Wasser unter kurzem Kochen umkrystallisirte Substanz wurde nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser noch einige Male aus solchem umkrystallisirt. Der sich so in einer Ausbeute von 70 Proc. der theoretischen ergebende  $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäureäther bildet lange, flache, farblose, bei  $86^\circ$  schmelzende Nadeln, die in höherer Temperatur Ammoniak und Wasser abspalten. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heißes und Alkohol leicht, heißes Chloroform mäfsig leicht, Aether schwer. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine tiefrothe Färbung. Die wässrige Lösung spaltet langsam Ammoniak ab, indem sie gelb wird. Durch Verdunsten ergiebt sich eine grünliche, in Alkohol un-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1895.

lösliche Substanz. Kalte Alkalien und deren Carbonate nehmen obigen Aether nicht auf. Kalte verdünnte Säuren lösen ihn unter Abspaltung von Ammoniak leicht. Mit Platinchlorid entsteht damit sofort ein Niederschlag von Chlorplatin-Chlorammonium. Die Lösung jenes Aethers in verdünnter Salzsäure giebt an Aether geringe Mengen eines bei  $61^{\circ}$  schmelzenden *Körpers* ab, der sich mit Eisenchlorid purpurroth färbt. In saurer Lösung erzeugt überschüssiges salpetrigsaures Natrium einen krystallinischen Niederschlag (einer *Isonitrosoverbindung*?). Dieser erscheint aus Alkohol oder Wasser in schmalen gelben Nadeln, die unter Abspaltung von Cyanwasserstoff bei  $178^{\circ}$  schmelzen, sich leicht in Alkali lösen und mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction geben. — Kochende Lösungen von Alkalicarbonat lösen den  $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäureäther und spalten ihn theilweise nach der Gleichung  $C_7H_{14}N_2O_4 = C_5H_6N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$ . Das dabei entstehende *Glutazin*,  $C_5H_6N_2O_2$  <sup>1)</sup>, ist ein *Pyridinderivat* und zwar entweder 1,5-( $\alpha$ - $\alpha_1$ )-Dioxy-3-( $\gamma$ )-Amidopyridin oder wahrscheinlicher 1,5-Di-keto-3-imidopiperidin,  $NH=[-CO-CH_2-C(=NH)-CH_2-CO-]$ . Zu seiner Darstellung kocht man obigen Aether (1 Thl.) mit Soda (1 Thl. krystallisirter) und Wasser (3 bis 4 Thln.) so lange (etwa 10 Minuten), bis eine abgekühlte Probe beim Reiben der Gefäßwände keine Krystalle mehr giebt. Aus der erkalteten Lösung fällt Essigsäure das Glutazin als Pulver, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol noch einmal aus ersterem umkrystallisirt wird. Die Ausbeute betrug etwa 40 Proc. der theoretischen. Das Glutazin stellt farblose, rechteckige Tafeln oder Bündel von zugespitzten Krystallen vor, die bei  $300^{\circ}$  unter totaler Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem, mäßig leicht in heißem Wasser, fast nicht in heißem Alkohol und nicht in allen übrigen indifferenten Lösungsmitteln, sowie Essigsäure. Der Körper zeigt saure Reaction. Concentrirte Alkalien spalten in der Hitze kein Ammoniak ab. Das Glutazin zersetzt kohlensaure Salze in der Hitze unter Bildung von *Salzen*, die schon in der Kälte durch Kohlensäure zerlegt werden. Auch

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1395.

an der Luft zersetzen sich diese Salze langsam unter Bildung einer dunkelgrünen, unlöslichen *Substanz*, welche Alkalien mit Purpurfarbe auflösen. Auch in kalten verdünnten Mineralsäuren löst sich das Glutazin unzersetzt auf. Salpetersäure oxydirt es in der Hitze; heiße Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen es unter Bildung von Ammoniak und *Trioxypyridin* (mit Salzsäure) resp. *Trioxypyridinanhydrid* (mit Schwefelsäure). Die neutrale Lösung des Glutazins giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe, beim Erwärmen in Dunkelgrün übergehende Färbung. Beim Destilliren über Zinkstaub ergab sich kein Pyridin. Das *Chlorhydrat*,  $C_5H_6N_2O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , des Glutazins krystallisirt aus der Lösung des letzteren in kalter concentrirter Salzsäure bald in farblosen, leicht in Alkohol löslichen Prismen. Wasser zersetzt das Salz auch in Gegenwart überschüssiger Säure. Das Salz giebt bei  $100^\circ$  unter partieller Zersetzung das Krystallwasser ab. Das in schwefelsäurehaltigem Wasser mäßig leicht lösliche *Sulfat* bildet farblose Prismen. Das *Natrium*-, *Ammonium*- und *Baryumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich. An der Luft werden sie bald grün. Das zweite verliert beim Kochen oder Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak. Das *Silbersalz*,  $C_5H_5O_2N_2Ag$ , erscheint in farblosen, viel Krystallwasser enthaltenden und dieses über Schwefelsäure verlierenden Blättchen. Es wird am Licht oder beim Erhitzen dunkel. — Eine Lösung des Glutazins in verdünnter Salzsäure giebt mit wenig Bromwasser bald einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei schwachem Erwärmen dunkelgrün, an der Luft rasch grün wird. Diese neue *Verbindung* löst sich in kalten Alkalien und krystallisirt auf Zusatz von Essigsäure in gelben Prismen aus. Sie wird auch von siedendem Alkohol, nicht aber von Wasser, Säuren und kaltem Alkohol aufgenommen. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür wird die Substanz sofort reducirt, indem ein unlöslicher, gelber *Körper* entsteht, den Bromwasser in der Wärme wieder grün färbt. — Bei Zusatz von Bromwasser zu der sauren Lösung des Glutazins, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, löst sich jener anfangs ausfallende gelbe Niederschlag wieder auf und bald scheiden sich farblose Nadeln aus. Die mehrmals aus Chloroform umkrystallisirte, sehr unbeständige



Verbindung stellte *Pentabromacetylacetamid*,  $\text{CBr}_3\text{CO}-\text{CBr}_3\text{CONH}_2$ <sup>1)</sup>, vor. Sie bildete schöne farblose Nadeln oder Prismen, die bei höchstens  $148^\circ$  schmolzen und in höherer Temperatur Brom neben Bromwasserstoff abspalteten. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, der ihn in der Hitze langsam zersetzt. Auch Aether und Eisessig nehmen ihn leicht, Benzol mäßig leicht in der Kälte, leicht in der Hitze, heißes Chloroform mäßig leicht und Ligroin nicht auf. Alkalien zersetzen die Substanz sofort. Kalte verdünnte Säuren lassen sie ungelöst. Beim Erhitzen (8 bis 10 Minuten) des Körpers mit Wasser in einem kohlensäurefreien Luftstrome am Rückflus-  
 kühler entstanden Kohlensäure, Bromoform und *Dibromacetamid*,  $\text{CH}(\text{Br}_2)\text{CONH}_2$ . Als das Pentabromacetylacetamid mit alkoholischem Ammoniak eine Minute lang gekocht wurde, schied sich beim Erkalten *Dibrommalonamid*,  $\text{C}(\text{Br}_2)(\text{CONH}_2)_2$ <sup>2)</sup>, aus, welches aber nicht bei  $206^\circ$ , sondern bei  $200,5^\circ$  schmolz. Der Körper hat einen höchst unangenehmen, süßlichen, zum Husten reizenden Geruch. Neben Dibrommalonamid waren Bromoform und geringe Mengen eines bei  $100$  bis  $103^\circ$  schmelzenden Körpers entstanden. — Beim Erhitzen des Glutazins mit Acetylchlorid in geschlossenem Rohre auf  $100$  bis  $120^\circ$  resultirt eine farblose, krystallinische Ausscheidung, die größtentheils aus dem sehr leicht zersetzlichen *Chlorhydrat*,  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ , des Monoacetylglutazins besteht. Das Salz wird leicht von Alkohol aufgenommen und durch Wasser zersetzt. Das aus demselben durch essigsaures Natrium abgeschiedene freie *Monoacetylglutazin* (*Monoacetyldioxyamidopyridin*),  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_2$ , ähnelt sehr dem Glutazin, löst sich aber etwas schwerer als dieses in Wasser und etwas leichter in Alkohol auf. Aus Wasser erscheint es in kleinen, glänzenden, farblosen, bei  $230^\circ$  dunkel werdenden und bei  $285$  bis  $290^\circ$  schmelzenden Tafeln. Eisenchlorid erzeugt in der Kälte keine, in der Hitze eine violette Färbung. Säuren nehmen den Körper schwer, Alkalien leicht auf. Mit Hydroxylamin erfolgt keine Reaction. Der Körper ist eine einbasische

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1395. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1112.

Säure. Das *Ammoniumsalz*,  $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2H_2 \cdot H_2O$ , erscheint aus der Lösung in überschüssigem warmem Ammoniak in sechseitigen Platten, die mäßig leicht in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und bei schwachem Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten. Das unlösliche *Silbersalz* ist unbeständig, das *Baryumsalz* in Wasser leicht löslich. Bromwasser erzeugt mit dem Acetyl-derivate Pentabromacetylacetamid. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid scheint ein höher *acetyliertes Product* zu entstehen, das beim Eindampfen als Syrup hinterbleibt und durch Alkali sofort in das Monoacetyl-derivat zurückverwandelt wird. — Kocht man *Glutazin* drei bis vier Minuten mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt es vollständig nach der Gleichung  $C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl$  in Ammoniak und das (*symmetrische*) 1, 3, 5 - ( $\alpha\alpha_1\gamma$ )-*Trioxypyridin*,  $C_5H_5O_3N$ . Zur Isolirung des letzteren verdampft man in flachen Gefäßen rasch zur Trockne, pulverisirt den Rückstand und überschichtet ihn mit kaltem, absolutem Alkohol. Dieser zieht das salzsaure Trioxypyridin aus und hinterläßt beim raschen Verdampfen einen dicken Syrup, den man mit wenig Wasser vermischt und unter Abkühlen mit einer Lösung von Aetznatron (0,3 g für 1 g angewandtes Glutazin) in 2 Thln. Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle des Trioxypyridins werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Bei 220 bis 230° schwillt der Körper unter Wasserabspaltung auf und wird orange-farbig. Derselbe ist in trockenem Zustande beständig, in feuchtem und namentlich in heißer Lösung aber sehr veränderlich. Wasser löst ihn in der Kälte mäßig leicht, in der Hitze leicht auf. Alle anderen neutralen Lösungsmittel nehmen ihn nicht auf. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt unverändertes Trioxypyridin neben dessen *Anhydrid* (siehe unten) und unbekannten Producten. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor, die beim Stehen oder Erwärmen in Gelb übergeht. Chlorbaryum und Ammoniak erzeugen keine Fällung. Mit Bromwasser entsteht *Pentabromacetylacetamid* (S. 752). Das Trioxypyridin hat stark saure Reaction und zersetzt kohlensaure Salze schon in der Kälte. Seine *Salze* werden durch Kohlensäure nicht zerlegt. Es

ist anscheinend einbasisch. Die sehr leicht löslichen Salze mit Alkalien und alkalischen Erden färben sich in Lösungen an der Luft rasch dunkelgrün. Das *Ammoniumsalz* bildet dicke Prismen. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_4O_3N)_2Ba$ , konnte nur gelöst erhalten werden. Das unlösliche Silbersalz ist wenig beständig. Das *Chlorhydrat* stellt in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vor. Seine Lösung liefert beim Eindampfen übelriechende, unbekannte Producte. Mit Zinkstaub erhitzt, lieferte das Trioxypyridin unter Verkohlung sehr wenig Pyridin. — Beim Erwärmen des Trioxypyridins mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht nach der Gleichung  $C_5H_5NO_3 + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + H_2O$ , ebenso wie aus Glutazin und Hydroxylamin nach der Gleichung  $C_5H_5NO_2(NH) + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + NH_3$  ein *Monoxim*,  $C_5H_5NO_2(NOH)$ , des Trioxypyridins, das wahrscheinlich 1,5-*Diketo-3-oxymidopiperidin* ist. Die Reactionen treten in alkalischer, neutraler und saurer Lösung ein. Am besten geht man von Glutazin aus, welches in wässriger Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin gekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim ab. Es wird einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei  $100^\circ$  getrocknet, wobei 1 Mol. Krystallwasser fortgeht. Der wasserhaltige Körper bildet ein schweres, farbloses, krystallinisches Pulver; der wasserfreie ist undurchsichtig. Er wird bei etwa  $150^\circ$  dunkel und schmilzt bei  $194$  bis  $196^\circ$  unter Zersetzung. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heißes mäßig leicht, Alkohol schwerer, Aether kaum und Chloroform nicht. Die wässrige Lösung wird rasch roth. Eisenchlorid färbt sie in der Kälte nicht; in der Hitze entsteht eine trübe braune Flüssigkeit. Alkalien lösen das Oxim unverändert auf; Säuren fällen es wieder. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Stehen oder Erhitzen in verschiedener Weise, je nach Natur und Menge des Alkali's. Das Oxim giebt *Salze* mit Mineralsäuren. Concentrirte Salzsäure nimmt es nicht auf, erzeugt aber ein in rhombischen Platten krystallisirendes *Chlorhydrat*,  $C_5H_5NO_2(NOH).HCl$ , das von Wasser sofort zersetzt wird, sich in Alkohol löst und bei  $90^\circ$  langsam die Salzsäure abgiebt. Concentrirte Salzsäure spaltet das Oxim in der Hitze leicht in Trioxypyridin und Hydroxylamin.

Eine zweite Oximgruppe liefs sich weder in saurer noch in neutraler Lösung in das Monoxim einführen. — Mit Phenylhydrazin liefert das Glutazin wie das Trioxypyridin unter Austritt von Ammoniak respective Wasser eine *Phenylhydrazinverbindung*,  $C_5H_5NO_2(N_2HC_6H_5)$ , des *Trioxypyridins*. Man zersetzt am besten *Glutazin* (1 Thl.) durch Kochen mit Salzsäure und fügt nach dem Verdünnen Phenylhydrazin (1 Thl.), in Essigsäure gelöst, nebst essigsaurem Natrium hinzu. Der sofort auskrystallisirende Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, dem Glutazin völlig ähnelnde Tafeln vor, die bei  $220^\circ$  dunkel werden und bei  $230^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Er löst sich schwer in heifsem Wasser und kaltem, leicht in heifsem Alkohol, fast nicht in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien. — Bei drei bis vier Minuten währendem Erhitzen des Trioxypyridins mit einem grofsen Ueberschusse von krystallisirtem essigsaurem Ammonium auf  $120$  bis  $140^\circ$  entsteht völlig glatt *Glutazin*. Bei einfachem Eindampfen von Trioxypyridin mit Ammoniak entstand kein Glutazin. — Zur Darstellung des beim Kochen von Glutazin mit verdünnter Schwefelsäure als Hauptproduct entstehenden *Trioxypyridinanhydrids*,  $C_{10}H_8O_5N_2$ , kocht man Glutazin vier Minuten lang mit 20 Thln. 10 procentiger Schwefelsäure, übersättigt in der Hitze mit concentrirtem Barytwasser, verjagt unter Luftabschlufs aus dem Filtrate das Ammoniak durch Kochen und säuert schwach mit Essigsäure an. Nach mehreren Stunden krystallisirt das saure *Barymsalz*,  $(C_{10}H_7O_5N_2)_2Ba \cdot 4H_2O$ , jenes Anhydrids aus. Dasselbe wird durch zweimaliges Lösen in Barytwasser und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Es bildet dann ein gelbes Pulver oder schmale gelbe Prismen, die sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in Alkalien lösen und durch starke Säuren zersetzt werden. Zur Isolirung des Trioxypyridinanhydrides kocht man das saure Barymsalz mit überschüssiger starker Salzsäure, verdampft zur Trockne, befeuchtet wieder mit Salzsäure, trocknet und überschichtet mit absolutem Alkohol. Die so gewonnene Lösung des Chlorhydrats wird verdampft, etwas Wasser zugefügt, abermals verdampft, diese Operation (drei- bis viermal) so lange wiederholt, bis keine Salzsäure mehr entweicht

und der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser ausgekocht. Das dabei ungelöst bleibende *Trioxypyridinanhydrid*,  $C_{10}H_8O_5N_2$ , ist sehr beständig und schmilzt erst in hoher Temperatur unter Zersetzung. Es löst sich schwer in kochendem Wasser. Die anderen neutralen Lösungsmittel nehmen es nicht auf, ebensowenig Eisessig. Dagegen wird der Körper von überschüssigem Alkali oder Barytwasser leicht gelöst. Ebenso zersetzt er lösliche Carbonate schon in der Kälte. Concentrirte Salzsäure nimmt ihn langsam auf, unter Bildung des *Chlorhydrats*, welches sich in Alkohol löst und in Nadeln krystallisirt. Wasser zerlegt das Salz. Auch das *Sulfat* bildet durch Wasser zersetzbare Nadeln. In ganz reinem Zustande erscheint es aus heißem Wasser in schmalen Prismen. Die Gegenwart fremder Stoffe veranlaßt oft das Gelatiniren der Lösungen. Das *saure Natriumsalz* bildet gelbe Prismen, die sich viel leichter als das saure Baryumsalz lösen. Das *saure Ammoniumsalz* ist gleichfalls gelb und in kaltem Wasser schwer löslich. Das *saure Silbersalz* ist unlöslich. Essigsäure zersetzt diese Salze nicht. Die *neutralen Salze* mit Alkalien und alkalischen Erden haben die Formeln  $C_{10}H_8O_5N_2M'$ , resp.  $C_{10}H_8O_5N_2M''_1$ . Sie lösen sich leicht in Wasser und oxydiren sich allmählich an der Luft. Kohlensäure zersetzt sie nicht, Essigsäure führt sie in die sauren Salze über. Das *neutrale Baryumsalz*,  $C_{10}H_8O_5N_2Ba$ , ist nur in Lösung erhalten worden. Das *neutrale Silbersalz* ist unlöslich. Andere Metallsalze ließen sich nicht gewinnen. Mit *Hydroxylamin* reagirt jenes Anhydrid unter keinen Verhältnissen. Beim Schmelzen mit essigsaurem Ammonium wird das saure Ammoniumsalz erzeugt. *Phenylhydrasin* ergab in der Hitze eine rothe *Substanz*, die sich in Alkali löste. Bromwasser fällt fleischfarbige Nadeln aus, welche siedendes Wasser nicht zersetzt. Kochende Säuren oder Alkalien verwandeln das Trioxypyridinanhydrid nicht in *Trioxypyridin*. Wohl aber entsteht letzteres leicht beim Eindampfen der sauren, wässerigen Lösung des ersteren. Falls das Glutazin wirklich, wie oben ausgeführt wurde, 1, 5-Diketo-3-imidopiperidin sein sollte, könnte es auch als  $\beta$ -*Imidoglutarsäureimide* aufgefaßt werden. Jedenfalls nimmt im Glutazin der Stickstoff

des Pyridinringes die p-Position zur stickstoffhaltigen Seitenkette und die o-Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen ein. Das symmetrische *Trioxypyridin* könnte als das *Phloroglucin* der *Pyridinreihe* bezeichnet werden, da es sich diesem sehr analog verhält und eine entsprechende Constitution hat. Wie das Phloroglucin<sup>1)</sup> kann auch das symmetrische Trioxypyridin in zwei *isomeren*, leicht in einander überführbaren Formen, einer secundären  $\text{NH}=[-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-]$  und einer tertiären  $\text{N}\equiv[=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-]$ , fungiren. In ersterer giebt es mit Hydroxylamin ein Oxim; in letzterer hat es gleich den Phenolen die Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, welches mit Hydroxylamin und essigsaurem Ammonium nicht mehr reagirt. Im *Trioxypyridinanhydrid*,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{O}$ , vermitteln ohne Zweifel zwei in p-Stellung zum Stickstoff befindliche Hydroxyle die Anhydridbildung. Dadurch geht ihre Labilität verloren, welche sie im Trioxypyridin gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammonium zeigen. — Phosphorpentachlorid erzeugt mit *Glutazin* mindestens vier wohl charakterisirte Producte<sup>2)</sup>, die als *Dichlordioxyamidopyridin*,  $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ , *Trichloroxyamidopyridin*,  $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$ , *Trichloramidopyridin*,  $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , und *Tetrachloramidopyridin*,  $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , bezeichnet werden. Das zweite und vierte Derivat bildeten sich in überwiegender und fast gleicher, das erste und dritte in sehr geringer Menge. *Mono-chloroxyamidopyridin* und *Dichloramidopyridin* bildeten sich auch bei Anwendung von Trichlorphosphor nicht. Bei der Gewinnung jener vier Producte verfährt man in folgender Weise. Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einem dünnen Brei angerührt, nach und nach 6 bis 7 Thle. Phosphorpentachlorid hinzugefügt und zwei bis drei Stunden erhitzt. Sodann verjagt man das Phosphoroxy- und -pentachlorid, zersetzt den nahezu festen Rückstand mit Wasser unter Kühlung und filtrirt. Ungelöst waren das Trichloroxyamido- und das Tetrachloramidopyridin, welche sich durch Kochen mit verdünntem Alkali trennen ließen. Der erstere Körper ging in Lösung und fiel auf Säurezusatz

<sup>1)</sup> Baeyer, Dieser JB.: Phenole — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1895.

aus. Das wässrige Filtrat von jenen beiden Producten liefs beim Zusatz von Alkali Trichloramidopyridin niederfallen. Das alkalische Filtrat liefert beim Ansäuern mit Essigsäure das Dichlordioxyamidopyridin, oft neben Trichloroxyamidopyridin. In letzterem Falle kann man das Dichlordioxyamidopyridin durch verdünnte Salzsäure ausziehen. — Der erste jener gechlorten Körper, das 2, 4-Dichlor-1, 5-dioxy-3-amidopyridin (*Dichlorglutasin*),  $C_5N_2H_4Cl_2O_2$ , erscheint aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei  $241,5^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in heifsem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Es entfärbt langsam Bromwasser unter Bildung eines farblosen krystallisirten Niederschlages, der sich in siedendem Wasser löst. — 1, 2, 5-Trichlor-3-amidopyridin,  $C_5N_2H_3Cl_3$ , löst sich schwer in heifsem Wasser und erscheint daraus in langen, verfilzten, feinen, farblosen Nadeln, die bei  $157,5^\circ$  schmelzen und unzersetzt sublimiren. Alkohol nimmt den Körper sehr leicht, verdünnte Salzsäure leicht, Alkali nicht auf. In einer verdünnten Lösung erzeugt Bromwasser einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, leicht sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt  $233^\circ$  bildet. Diese Verbindung ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Sie ist wahrscheinlich *Monobromtrichloramidopyridin*. — 1, 2, 4-Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin,  $C_5N_2H_3Cl_3O$ , krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei  $282^\circ$  schmelzenden und unzersetzt sublimirbaren Nadeln, welche in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem mäßig leicht, schwer in Aether, heifsem Benzol und nicht in Ligroin löslich sind. Concentrirte Salz- oder Schwefelsäure nehmen den Körper leicht auf. Wasser fällt ihn größtentheils wieder aus. Eisenchlorid erzeugt nur in der Siedehitze eine Rothfärbung. Concentrirte Alkalien oder Säuren greifen ihn in der Siedehitze nicht an. Beim Schmelzen mit Alkali oder beim Erhitzen mit rauchender Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur erfolgte eine Reaction, wobei im letzteren Falle nur Kohlensäure und Ammoniak sich nachweisen liefsen. *Hydroxylamin* oder Bromwasser wirkten nicht ein. Beim Erhitzen mit *Phenylhydrazin* entweicht Ammoniak. Phosphorpentachlorid



führt die Verbindung bei  $150^{\circ}$  langsam in Tetrachloramidopyridin über. Das Trichloroxyamidopyridin ist eine einbasische Säure und zersetzt lösliche Carbonate in schwacher Wärme. Essigsäure zersetzt die *Salze*. Das in wasserhaltigen Nadeln krystallisirende *Natriumsalz*,  $C_5N_2H_2Cl_3ONa$ , löst sich mälsig leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Es resultirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln beim Mischen der alkoholischen Lösung des gechlorten Körpers und von Natriumäthylat. Das mit Baryumchlorid aus einer Lösung des Natriumsalzes beim Stehen oder Erwärmen in Prismen ausfallende *Baryumsalz* ist schwer in heißem Wasser löslich. Das *Ammoniumsalz* dissociirt völlig beim Verdunsten. — 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-3-amidopyridin,  $C_5N_2H_2Cl_4$ , stellt farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle vor, die bei  $212^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt sublimiren. Der Körper ist nicht in Wasser und Alkalien, schwer in kaltem, mälsig in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich. Heiße concentrirte oder verdünnte Salzsäure nimmt ihn kaum auf, wohl aber starke Schwefelsäure. Jodwasserstoff erzeugt daraus ein Gemenge von Reductionsproducten. Erhitzt man mit der rauchenden Säure sechs Stunden auf  $200^{\circ}$ , so resultiren schwarze, unterhalb  $80^{\circ}$  schmelzende Krystalle eines *Jodadditionsproductes*, welches durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkali farblose Nadeln eines bei  $157,5^{\circ}$  schmelzenden *Dichloramidopyridins*,  $C_5H_4Cl_2N_2$ , giebt. Letzteres löst sich mälsig leicht in heißem Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig. Das *Chloroplatinat*,  $(C_5H_4Cl_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln und ist schwer löslich. Im Filtrate vom Dichloramidopyridin waren noch andere Producte enthalten. Läßt man Jodwasserstoff in Gegenwart von rothem Phosphor sechs Stunden bei 300 bis  $350^{\circ}$  auf Tetrachloramidopyridin einwirken, so ergiebt sich durch Destillation mit Alkali und Dampf Pyridin und Monochlorpyridin. — Bei zweistündigem Kochen von 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-3-amidopyridin mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol entsteht 1, 2, 4-Trichlor-5-äthoxy-3-amidopyridin,  $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$ , zu dessen Isolirung man in Wasser gießt, mit Dampf destillirt und die im Destillate enthaltenen Krystalle aus stark verdünntem

Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden farblosen Nadeln schmelzen bei  $83^{\circ}$ , sind unzersetzt sublimirbar, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und mäßig in Ligroin löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 unter Druck auf etwas über  $100^{\circ}$  erfolgt glatte Spaltung in Chloräthyl und das obige *Trichloroxyamidopyridin* (Schmelzpunkt  $282^{\circ}$ ). Andererseits liefert das wasserfreie Natriumsalz des letzteren beim Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol auf  $120^{\circ}$  eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz und jene bei  $83^{\circ}$  schmelzende Aethoxyverbindung. — Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des *Tetrachloramidopyridins* mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol auf  $190^{\circ}$  entstehen zwei neue Körper, das neutrale Dichlordiäthoxyamidopyridin und das, sauren Charakter zeigende Dichloroxyäthoxyamidopyridin. Zur Trennung der beiden Substanzen von einander gießt man den Röhreninhalt in Wasser und zieht die erstere Verbindung durch Aether aus. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung fällt beim Ansäuern die zweite Substanz aus, welche man am besten ebenfalls mit Aether aufnimmt. Der erstere Körper, das *Dichlor-1(?) - diäthoxy - 3 - amidopyridin*,  $C_5N_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2$ , bildet nach dem Destilliren mit Dampf und Umkrystallisiren aus sehr schwachem Alkohol lange, farblose, bei  $98^{\circ}$  schmelzende, leicht sublimirende, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Eisenchlorid erzeugt beim Kochen eine Rothfärbung. Das *Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin*,  $C_5N_2H_2Cl_2(OH, OC_2H_5)$ , erscheint aus stark verdünntem Alkohol in spröden, bei  $161,5^{\circ}$  schmelzenden, sublimirbaren, nicht mit Dampf flüchtigen, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol und Aether, nicht in verdünnten Säuren löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* stellt glänzende, rhombische Tafeln vor, die schwerer in kaltem als in heißem Wasser löslich sind. Dasselbe gechlorte Product entsteht auch durch mehrstündiges Erhitzen des *Trichloroxyamidopyridins* und des *Dichlor-1(?) - diäthoxy - 3 - amidopyridins* mit Natriumäthylat und Alkohol auf  $190^{\circ}$ . Letztere Verbindung wird durch Salzsäure vom spec. Gewicht 1,14 bei  $140^{\circ}$  vollständig zer-

stört. Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin giebt mit Phosphor-pentachlorid nicht das *Trichloräthoxyamidopyridin*, sondern eine bei 175° schmelzende *Verbindung*.

A. Hantzsch<sup>1)</sup> berichtete über *Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins*, zunächst von *Nicotinsäure-Methyläther*. Zur Darstellung der Ammoniumverbindung des letzteren wurde bei 150° getrocknetes nicotinsaures Kalium bei der nämlichen Temperatur einige Stunden mit überschüssigem Jodmethyl behandelt. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct enthielt wahrscheinlich das *Jodmethylat*,  $C_5H_4(CO_2CH_3)N \cdot CH_3J$ , des Nicotinsäuremethyläthers; denn aus der mit Chlorsilber behandelten Lösung liess sich durch Verdampfen, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $[C_5H_4(CO_2CH_3)NCH_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , des *Chlormethylates* des Aethers gewinnen, welches manchmal mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Das Hydrat der Ammoniumbase konnte nicht abgeschieden werden. Bei sehr starker Concentration scheidet Kalilauge ein gelbes Oel ab, welches sich nicht extrahiren lässt. Dieses entsteht auch, wenn das Chlormethylat mit Silberoxyd zerlegt wird; es scheidet sich beim Eindampfen und nachherigem Stehen im Exsiccator in langen glänzenden Nadeln ab. Diese bilden das *Ammoniumhydrat*,  $C_5H_4(COOH)N(CH_3)OH$ , der *Nicotinsäure*, welches schon etwas über 100° 1 Mol. Wasser verliert und somit vielleicht richtiger die Formel  $CH \equiv [-CH=CH-C(CO_2)=CH-N(CH_3)=]$  und den Namen *Methylbetain* der *Nicotinsäure* erhalten sollte. Der Körper reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in den sonstigen üblichen Solventien. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei etwa 130°, während die entwässerte gegen 200° dunkel wird und bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Mit Säuren bildet der Körper wohl charakterisirte *Salze* von saurer Reaction. Das *Chloroplatinat*,  $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$ , krystallisirt bisweilen auch wasserfrei. Concentrirte Salz- und Schwefelsäure verändern das Betaïn bei 260° nicht. Bei der Destillation des

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 31.

letzteren im Salzsäurestrome resultiren nur Kohle, etwas Pyridin und Nicotinsäure. Wird das Betaïn mit Kalilauge oder Barytwasser eingedampft, so entstehen Methylamin und eine sehr leicht in Wasser, kaum in Aether lösliche Säure, deren Salze leicht löslich und amorph sind, Silberlösung sofort reduciren. — Der *Collidinmonocarbonsäure-Methyläther*,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , liefert ein Jodmethylat, aus welchem Silberoxyd das *Betaïn*,  $C(CH_3)\equiv[-CH=C(CH_3)-C(CO_2)=C(CH_3)-N(CH_3)-]$ , der *Collidin- $\beta$ -monocarbonsäure* erzeugt. Dieses krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, schmilzt bei raschem Erhitzen bei  $100^\circ$  im Krystallwasser und zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  vollständig. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt schwierig, das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ , krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Kochende Alkalilaugen lassen dieses Betaïn völlig intact. — Aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes von pyridin- $\beta$ -monosulfosaurem Kalium und Jodmethyl bei  $150^\circ$  krystallisirt langsam, rascher auf Alkoholzusatz, das *Betaïn*,  $CH\equiv[-CH=CH-C(SO_3)=CH-N(CH_3)-]$ , der *Pyridin- $\beta$ -monosulfosäure* in wasserfreiem Zustande aus. Dasselbe verbindet sich nicht mit Säuren, wird durch solche nicht, wohl aber durch Alkalien in Methylamin und eine stickstofffreie Säure zerlegt. Dieselbe schwärzt sich bei  $130^\circ$  und zersetzt sich bei etwa  $170^\circ$  vollkommen. — Erhitzt man picolinsaures Kalium mit Jodmethyl auf  $100^\circ$  und verfährt sonst in gewohnter Weise, so resultirt *Picolinsäurebetaïn*,  $CH\equiv[-CH=CH-CH=C(CO_2)-N(CH_3)-]$ , welches leicht zerfließlich ist. Es wurde nur dessen *Chloroplatinat*,  $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (nach dem Entwässern), analysirt. — Wird  *$\alpha$ -Lepidin- $\beta$ -monocarbonsäure-Aethyläther*,  $C_6H_4=[-CH=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N-]$ , mit Jodmethyl auf  $150^\circ$  erhitzt, das entstehende, schwer in Alkohol und kaltem, leicht in heißem Wasser lösliche *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{13}NO_2 \cdot CH_3J$ , umkrystallisirt, so ergeben sich gelbrothe, bei  $205^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das aus diesem Körper mit Hülfe von Chlorsilber dargestellte, leicht lösliche *Chlormethylat* liefert in goldgelben, bei  $216$  bis  $218^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Blättchen das *Chloroplatinat*,  $(C_{13}H_{13}NO_2$

.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )<sub>2</sub> .  $\text{PtCl}_4$ . Aus der Lösung des Chlormethylates fallen Alkalien gelbe Flocken, welche sich bei sofortigem Zusatze partiell in Aether lösen, und zwar unter Hinterlassung eines amorphen, weißlichgelben Pulvers. Letzteres scheidet sich auch aus dem intensiv gelben, stark fluorescirenden Aetherauszuge langsam ab. Der Körper ist nicht in Wasser, Aether, Ligroin, spurenweise in Alkohol, frisch gefällt dagegen in Benzol und Chloroform löslich. Krystallisirt konnte er nicht erhalten werden. Die Verbindung färbt sich gegen  $180^\circ$  dunkel und ist bei etwa  $240^\circ$  total zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$  eines aus 2 Mol. Ammoniumhydrat des  $\alpha$ -Lepidin- $\beta$ -carbonsäure-Aethyläthers durch Austritt eines Moleküls Wasser entstandenen *Ammoniumoxyds*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}^\vee)_2\text{O}$ . Die oben erwähnte gelbe, fluorescirende Aetherlösung würde dann das entsprechende *Ammoniumhydrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$ , enthalten haben. Die Verbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$  löst sich leicht in warmen verdünnten Säuren und ergiebt dabei Salze des Ammoniumhydrats. Das letztere widersteht ebenso wie auch das ihm zu Grunde liegende Chlor- und Jodmethylat der Verseifung. Auch die Spaltung der Ammoniumbase durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure in Methylpseudocarbostyryl und Essigsäure gelang nicht.

S. Altar<sup>1)</sup> hat die Oxydation synthetischer *symmetrischer Pyridinbasen* von der allgemeinen Formel  $\text{N}\equiv[-\text{C}(\text{CH}_3)_{[\alpha]}=\text{CH}-\text{C}(\text{R})_{[\gamma]}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_{[\alpha_1]}=]$  stufenweise verfolgt, um etwa dabei sich ausweisende Regelmäßigkeiten aufzufinden. Bei vollständiger Oxydation der Seitenketten jener Körper entsteht die  $\alpha$ - $\gamma$ - $\alpha_1$ -*Pyridintricarbonsäure* von Voigt<sup>2)</sup>. — Das *symmetrische Collidin*<sup>3)</sup>,  $\text{N}\equiv[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=]$ , wurde behufs der partiellen Oxydation in viel Wasser gelöst, mit der für die Oxydation einer Methylgruppe zu  $\text{COOH}$  berechneten Menge übermangansauren Kaliums versetzt und zunächst mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, darauf bis zur Entfärbung auf dem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 237, 182. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1441 ( $\beta$ -Pyridintricarbonsäure, *symmetrische Pyridintricarbonsäure*). — <sup>3)</sup> Hantzsch, JB. f. 1882, 493 ( $\beta$ -Collidin).

Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Filtrat ergab durch Destillation mit Wasserdampf noch unzersetztes Collidin. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit lieferte durch Verdampfen zur Trockne, Verjagen der Salzsäure, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und etwas Aether, Abdestilliren der Lösungsmittel, Abfiltriren der sich ausscheidenden Dicarbonsäure und Versetzen des Filtrates mit überschüssiger concentrirter alkoholischer Platinchloridlösung sofort einen gelblichweißen Niederschlag, der vorwiegend Dicarbonsäure enthält, während das Filtrat nach einiger Zeit reichliche Mengen schöner, rother, compacter Prismen vom Schmelzpunkt  $221^{\circ}$  abscheidet. Letztere können durch Abschlämmen mit absolutem Alkohol von Verunreinigungen befreit werden. Dieses *Chloroplatinat* wurde in warmer wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das im Filtrate verbliebene *Chlorhydrat* mit Silberoxyd zerlegt, das Silber aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung stark eingengt. Dabei resultirten sehr langsam und in geringer Menge kleine farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $153^{\circ}$  schmolzen und aus einer *Lutidinmonocarbonsäure*,  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bestanden. Diese löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, zeigt schwach saure Reaction und stark bitteren Geschmack. Das Krystallwasser geht an der Luft nicht fort. Das oben erwähnte *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , verliert an der Luft theilweise seinen Krystallalkohol, indem es dabei orangefarbig wird. Das *Chlorhydrat*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Pulver. Sämmtliche *Metallsalze* sind sehr leicht löslich. Eisenvitriol erzeugt eine rothgelbe Färbung. Durch Zersetzen des Chloroplatinats dieser Säure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrates mit Aetzkalk und Destilliren resultirte  $\alpha$ - $\gamma$ -*Lutidin*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes und Pikrates  $129^{\circ}$  resp.  $177$  bis  $179^{\circ}$ ). Hiernach ist die vorliegende *Dimethylpyridinmonocarbonsäure* (*Lutidinmonocarbonsäure*) als  $\alpha$ - $\gamma$ -*Dimethylpicolinsäure*,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 823, 826.

$N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=]$ , aufzufassen. Beim symmetrischen Collidin wird also zuerst das in der  $\alpha$ -Stellung befindliche Methyl in Carboxyl verwandelt. — Leitet man in eine ätherische Lösung von *Dihydroisopropyllutidindicarbonsäureäther*<sup>1)</sup> anhaltend trockenes Salzsäuregas ein, so geht bei Zusatz von Wasser in dieses *Lutidindicarbonsäureäther*,  $C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$ <sup>1)</sup>, über. — Das symmetrische *Parvolin*,  $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CH_3)=]$ <sup>2)</sup> (Siedepunkt  $182^\circ$ ), ergab bei der Oxydation in der für das Collidin beschriebenen Weise, aber unter Anwendung von entsprechend mehr übermangansaurem Kalium (4 Mol.), und bei analoger weiterer Verarbeitung das *Chloroplatinat*,  $[C_5H_2N(C_2H_5)(CH_3)(COOH).HCl]_2.PtCl_4$ , einer *Methyläthylpyridinmonocarbonsäure* in schönen rothen Krystallen. Letztere wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und abgeschlämmt, wonach sie bei  $194$  bis  $195^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Der Säure selbst legt Altar die Constitution  $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CO_2H)=]$  bei. — Wenn  $\beta$ -*Collidin* mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge Kaliumpermanganat erwärmt und das Filtrat nach ziemlich starkem Eindampfen vorsichtig mit Salzsäure versetzt wird, so fällt im Wesentlichen eine *Picolindicarbonsäure*,  $C_5H_2N(CH_3)(CO_2H)_2$ , aus. Zur Reinigung wird die Säure in möglichst wenig Ammoniak gelöst und in das zum Kochen erhitzte Filtrat Salzsäure eingegossen, bis ein dauernder Niederschlag resultirt. Man wiederholt dieses Verfahren, bis der Niederschlag bei  $274^\circ$  schmilzt. Die so erhaltene Säure bildet ein glänzendweißes, krystallinisches Pulver, welches bei  $274^\circ$  unter Zersetzung schmilzt, sich kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, leichter in Ammoniak und Säuren löst. Quecksilberoxyd- und -oxydulsalze, Blei- und Zinnsalze geben weiße Niederschläge. Das *Bleisalz* wird allmählich krystallinisch. Das *Zinnsalz* löst sich im Ueberschusse der Zinnsalzlösung auf. Das *Silbersalz* färbt sich am Lichte roth. Eisenoxydulsalze rufen eine gelbrothe Färbung, Eisenoxydsalze eine braunrothe, gallertartige Fällung hervor. Das *Baryumsalz*,

<sup>1)</sup> Engelmann, JB. f. 1885, 1859. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 1358.



$C_8H_5BaNO_4 \cdot 2H_2O$ , wurde durch Abdampfen seiner Lösung als amorphe weiße Masse erhalten, die sehr hygroskopisch war. Das *Calciumsalz* besitzt je nach den Bedingungen seiner Darstellung einen wechselnden Wassergehalt und gleichzeitig einen verschiedenen Habitus. Beim Abdampfen der Lösungen resultirt das *amorphe Salz*,  $C_8H_5CaNO_4 \cdot 6H_2O$ . Das *krystallisirte Salz* ergiebt sich in zwei Modificationen. Das *Kupfersalz*,  $(C_8H_5CuNO_4)_2 \cdot 7H_2O$ , scheidet sich aus der noch schwach sauren Lösung der Säure in Ammoniak auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in sehr geringem Ueberschusse in bläulichgrünen, kaum in Wasser löslichen, warzenförmigen Krystallen aus. Es ist sehr hygroskopisch. — Wird das symmetrische *Parvolin* in genau derselben Weise, wie soeben für das  $\beta$ -Collidin angegeben wurde, mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge übermangansaurem Kalium oxydirt, so resultirt wiederum die soeben beschriebene *Picolindicarbonsäure*. Das *krystallisirte Calciumsalz* der letzteren bildet entweder feine Nadeln oder derbe Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser. In Folge ihrer Bildungsweise aus Collidin,  $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$ , und aus Parvolin,  $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CH_3)=]$ , muß die Säure die Formel  $N \equiv [-C(CO_2H)=CH-C(CO_2H)=CH-C(CH_3)=]$  einer  $\alpha$ -*Methylutidinsäure* haben. — Das beschriebene Verhalten des Collidins und des Parvolins bei der Oxydation zeigt, daß in beiden zuerst das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Methyl in Carboxyl verwandelt wird und dann erst das in der  $\gamma$ -Position befindliche Radical. Hieraus folgt, daß bei der Oxydation von  $\alpha\gamma\alpha_1$ -*Trialkylpyridinen*, unabhängig von der Natur der Alkoholradicale, die erste Carboxylgruppe an der  $\alpha$ -, die zweite an der  $\gamma$ -Stellung gebildet wird, so daß das in der  $\alpha_1$ -Stellung befindliche Radical am längsten verschont bleibt. — Die nach Böttinger's<sup>1)</sup> Angaben aus *Brenztraubensäure* und alkoholischem Ammoniak neuerdings von Altar dargestellte sogenannte *Uvitoninsäure* zeigte in vielfacher Hinsicht Eigenschaften, die von Böttinger's Angaben abwichen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der vorstehend

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 702; f. 1880, 820; f. 1881, 752.

beschriebenen  $\alpha$ -*Methylutidinsäure*. Macht man eine Lösung der letzteren schwach ammoniakalisch und setzt essigsaures Kupfer in geringem Ueberschusse hinzu, so fällt ein amorphes basisches Kupfersalz,  $(C_8H_5NO_4CuOH)_2Cu \cdot 9H_2O$ , aus. Das aus der *Uvitoninsäure* ( $\alpha$ -*Methylutidinsäure*) auf übliche Weise gewonnene *Picolin* erwies sich, wie zu erwarten stand, als die  $\alpha$ -Base<sup>1)</sup>. Die von Böttiger aus der *Uvitoninsäure* durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnene *Picolinmonocarbonsäure*<sup>2)</sup> hat hiernach die Zusammensetzung einer  $\alpha$ -*Methylisonicotinsäure*,  $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=CH-CH=]$ .

M. Dennstedt und J. Zimmermann<sup>3)</sup> untersuchten die Einwirkung von Acetylchlorid auf *Pyridin*. Als Sie letzteres mit etwa 3 Vol. Acetanhydrid und essigsaurem Natrium in geschlossenem Rohre fünf Stunden hindurch auf 220 bis 230° erhitzten, resultirten unter starker Verharzung geringe Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden *Substanz*, welche einstweilen nicht identificirt wurde. — *Pyridin* und *Acetylchlorid* liefern unter heftiger Reaction und partieller Verharzung eine dunkle krystallinische Masse. Wendet man viel Aether als Verdünnungsmittel an, so ergeben sich weisse Nadeln, die sich im Exsiccator unzersetzt aufbewahren lassen, an der Luft aber bald Feuchtigkeit aufnehmen und in *Pyridin* und *Essigsäure* zerfallen. Das offenbar nur eine Additionsverbindung vorstellende Product siedet unzersetzt bei 214 bis 219° und verträgt starkes Erhitzen in geschlossenen Gefäßen. Versetzt man dagegen *Pyridin* (je 10 g), ohne auf die eintretende starke Selbsterhitzung Rücksicht zu nehmen, mit kleinen Portionen Chloracetyl (etwa 1 Vol.), bis keine Reaction mehr erfolgt, so resultirt eine zähe, fast schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man nimmt mit Wasser auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und erschöpft mit Aether. Der krystallinisch erstarrte Verdunstungsrückstand des letzteren wurde mit wenig Wasser der Destillation im Dampfstrom unterworfen, die über-

---

<sup>1)</sup> Lange, JB. f. 1885, 817. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 821; f. 1881, 752; f. 1884, 639. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 75.

gegangene Krystallmasse aus heissem Wasser umkrystallisirt oder sublimirt. Die Verbindung erwies sich als *Dehydracetsäure* (Schmelzpunkt 108 bis 109°, Siedepunkt etwa 269°<sup>1)</sup>). Nach Dennstedt und Zimmermann betheiligt sich das Pyridin bei der Bildung der Säure nur insofern, als es salzsäureentziehend wirkt und entsteht die Säure allein aus dem Acetylchlorid nach der Gleichung  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{HCl}$ . Indessen gelang es Ihnen nicht, aus dem Acetylchlorid mittelst Leiten in Dampf- form durch verschieden stark erhitzte Glas- oder Eisenröhren, sowie durch Erhitzen in geschlossenem Rohre für sich oder mit Bleioxyd Dehydracetsäure zu gewinnen. Dafs das Pyridin beim Entstehen der letzteren nicht direct in Wirkung tritt, ergibt sich daraus, dafs weder freier Stickstoff noch auch Ammoniak oder eine andere Stickstoffverbindung abgespalten wird, sondern dafs das Pyridin fast vollständig wiedergewonnen werden kann. Ferner entstand bei Ersatz des Pyridins durch *Picolin* nicht eine homologe Dehydracetsäure, sondern letztere selbst. 100 g Pyridin ergaben mit der entsprechenden Menge Acetylchlorid etwa 6 g reine Dehydracetsäure, so dafs letztere in dieser Weise bequem dargestellt werden könnte.

A. Feer und W. Königs<sup>2)</sup> machten eine ergänzende Mittheilung über das 1-Oxypyridin<sup>3)</sup>. Dieselben hatten früher<sup>3)</sup> durch Oxydation von *Amidocarbostyrylmethyläther* mit übermangansaurem Kalium eine *Säure* (Methoxychinolinsäure) erhalten, die beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl und eine Säure von den Eigenschaften und dem Verhalten der *Oxychinolinsäure* lieferte, welche Königs und Körner<sup>4)</sup> aus Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali gewonnen hatten. Zur Bestätigung der Identität jener *Oxypyridindicarbansäure* aus Amidocarbostyrylmethyläther mit der Oxychinolinsäure wurde jetzt das saure Silbersalz der ersteren, ebenso wie früher dasjenige der letzteren<sup>5)</sup>, der trockenen Destillation unterworfen, wobei ebenfalls das *Oxypyridin* (Schmelzpunkt 106°) von Königs und Geigy<sup>6)</sup> resultirte. Aus letzterem wurde das

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 572. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2432. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 993. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1214. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 642. — <sup>6)</sup> Daselbst; vgl. auch dort S. 1155.

Dibromoxypyridin <sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 206° gewonnen. Die zuletzt erwähnte Bildungsweise dieses Oxypyridins oder „Pyridons“ beweist mit Sicherheit, daß in ihm der Sauerstoff dieselbe relative Stellung 1 zum Stickstoff einnimmt wie im Carbostyryl, d. h. daß er an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die ausführlichen Angaben E. Palla's <sup>2)</sup> über die Krystallform des *Dioxyppyridinmonoäthyläthers*,  $C_5H_3N(OH, OC_2H_5)$ , und seines *Chloroplatinates* weichen in einigen Punkten von den früheren <sup>3)</sup> Mittheilungen Desselben ab. Die Flächen an den Krystallen des Aethers hatten die folgenden Indices:  $(100) \propto \bar{P} \infty$ ,  $(010) \propto \check{P} \infty$ ,  $(021) 2\check{P} \infty$ ,  $(111) P'$ ,  $(\bar{4}34)' \bar{P} \frac{1}{2}$  und  $(5\bar{4}5)' \bar{P} \frac{1}{4}$ .  $a : b : c$  war  $= 0,9571 : 1 : 0,9826$ ,  $\alpha = 93^\circ 01'$ ,  $\beta = 88^\circ 30'$  und  $\gamma = 90^\circ 29'$ . — Die Krystalle des *Chloroplatinates* <sup>3)</sup> wiesen die folgenden Winkel auf<sup>4)</sup>:  $(100):(001) = 89^\circ 53'$ ,  $(100):(\bar{1}02) = 111^\circ 56'$ ,  $(100):(\bar{1}\bar{1}0) = 53^\circ 36'$  und  $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}02) = 108^\circ 37'$ .

E. Palla <sup>5)</sup> hat die Krystallform des *Chloroplatinates* des *Dioxyppyridindiäthyläthers* näher <sup>6)</sup> bestimmt. An den gelbrothen, spießförmigen Krystallen waren nur die Flächen  $(100)$  und  $(001)$  entwickelt, sowie ferner deren parallele Gegenflächen. Die Neigungen derselben gegen einander betrugen im Mittel  $74^\circ 43'$ . Das System ist das asymmetrische.

C. F. Roth und O. Lange <sup>7)</sup> veröffentlichten eine Abhandlung über  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin <sup>8)</sup> und die zugehörige  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure <sup>8)</sup>. Diese Verbindungen sind völlig identisch mit Epstein's <sup>9)</sup> *Lutidin* aus Zimmtaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak <sup>10)</sup>, sowie mit des Letzteren vermeintlicher *Isocinchomeconsäure*. Die nach den Angaben von Ladenburg und Roth <sup>8)</sup> sowie von Epstein erhaltenen identischen Lutidine siedeten bei  $142^\circ$  resp.  $142$  bis  $143^\circ$  und hatten, bezogen auf Wasser von  $0^\circ$ , die resp. specifischen Gewichte  $0,9424$  und  $0,9420$ . — Das aus Thieröl erhaltene Lutidin ( $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin <sup>8)</sup>) ergibt in

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 642, 1155. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 60. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 813. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 61. — <sup>5)</sup> Daselbst 59. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 811. — <sup>7)</sup> Ber. 1886, 786. — <sup>8)</sup> JB. 1885, 823. — <sup>9)</sup> Daselbst 820. — <sup>10)</sup> Epstein, JB. f. 1885, 1358 ff.; woselbst statt Ebstein zu lesen ist: Epstein.

salzsaurer Lösung mit Goldchlorid einen krystallinischen, leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser löslichen Niederschlag des *Chloraurats*,  $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$ . Dieses krystallisiert in hellgelben, matten, langen Nadeln, zersetzt sich in saurer Lösung nicht leicht und schmilzt unter siedendem Wasser theilweise. Angesäuertes Wasser nimmt es leichter als reines auf. Das Salz erweicht bei  $121^\circ$  und ist bei  $124,5^\circ$  geschmolzen. (Epstein gab  $122$  bis  $123^\circ$  an.) Aus einer salzsauren Lösung des Lutidins scheidet Platinchlorid nach einiger Zeit das *Chloroplatinat*,  $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ , in stark lichtbrechenden, orangerothern, kleinen Krystallen ab. Dieses löst sich nicht schwer in kaltem, noch leichter in heißem Wasser, namentlich wenn letzteres viel Salzsäure enthält. Das Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei  $208^\circ$ . Nach Kalkowsky ist das Krystallsystem das monosymmetrische;  $a : b : c = 0,8921 : 1 : 0,6601$ ,  $\beta = 81^\circ 54' 30''$ . Die beobachteten Combinationen waren  $(100) \infty P \infty$ ,  $(110) \infty P$ ,  $(010) \infty P \infty$ ,  $(001) 0 P$ ,  $(\bar{1}01) P \infty$ ,  $(121) - 2 P 2$  und  $(\bar{1}21) 2 P 2$ , die Fundamentalwinkel  $(121):(\bar{1}21) = 48^\circ 19'$ ,  $(100):(121) = 61^\circ 45' 30''$  und  $(\bar{1}21):(\bar{1}01) = 48^\circ 28'$ . Nach Groth ist dieses Salz isomorph mit dem 1 Mol. Wasser enthaltenden *Chloroplatinat* des synthetischen  $\beta$ -Picolins von Baeyer<sup>1)</sup> aus Acroleinammoniak. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Lutidins ( $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins) fällt das *Pikrat* als gelber, glänzender Krystallbrei von zarten Blättchen aus. Das umkrystallisirte Salz schmilzt bei  $159^\circ$ , löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Die Salze des synthetischen Lutidins (vgl. bei Epstein a. a. O.) fanden Dieselben denjenigen der Base aus Thieröl völlig gleich. Das *Platindoppelsalz* schmolz ebenfalls bei  $208^\circ$ , während Epstein  $215$  bis  $216^\circ$  angab, das *Quecksilberdoppelsalz* bei  $186^\circ$  (vgl. Ladenburg und Roth<sup>2)</sup>), das *Pikrat* entsprechend Epstein's Angabe bei  $161^\circ$ . Bei der Epstein'schen Methode zur synthetischen Darstellung der Base tritt *Diphenyl* (Schmelzpunkt  $70,5^\circ$ ) auf. — Die Oxydation der beiden identischen Lutidine mit Kaliumpermanganat verlief in glatter, durchaus analoger Weise. Aus

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 706; f. 1885, 819. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 822.

dem Filtrate von den Manganoxyden wurde die entstandene Säure als Silbersalz abgeschieden und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Silbersalz eignet sich zu diesem Zwecke besser als das von Epstein (a. a. O.) verwendete Bleisalz, weil letzteres im Ueberschusse des Fällmittels löslich ist und durch Schwefelwasserstoff erst nach mehreren Tagen zerlegt wird. Das, nur mäßig stark eingeeengte Filtrat vom Schwefelsilber lieferte in 24 Stunden sehr lange, zarte, silberglänzende, verfilzte Nadeln in sehr geringer Menge. Bei starkem Einengen der Mutterlauge ergibt sich eine zweite Modification der Säure in glänzenden, harten, blätterigen Prismen, wie Ladenburg und Roth<sup>1)</sup> schon früher constatirten. Hantzsch<sup>2)</sup> bezeichnete später diese Erscheinung als sehr charakteristisch für die  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure<sup>3)</sup>. Die erste Modification ist leichter als die zweite in heißem und kaltem Wasser löslich. Löst man jene in wenig heißem Wasser, so krystallisirt aus der erkalteten Lösung bald die zweite Modification aus. Wird dagegen letztere in relativ viel Wasser aufgenommen, so scheidet sich bei längerem Stehen die erstere Modification aus. Beide Arten der Säure, sowohl aus Thieröl-lutidin wie aus der synthetischen Base, schmolzen bei 226°, während Epstein (a. a. O.) 236° angegeben hatte. Die Reactionen der  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure stimmten mit den Aussagen des Letzteren völlig überein.

A. Ladenburg und C. F. Roth<sup>4)</sup> machten eine Berichtigung zu Ihrer<sup>5)</sup> Mittheilung über ein *drittes Lutidin* aus der Fraction 174 bis 176° der *Thierölbasen*. Die angewandten Basen enthielten nämlich Anilin, was früher nicht erkannt worden war. Die früheren Angaben Derselben über die Eigenschaften jenes Lutidins sind somit neuerdings auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

F. Canzoneri und G. Spica<sup>6)</sup> gelangten zur Synthese eines *Oxyäthyllutidins*. — Sie haben neuerdings<sup>7)</sup> *Acetessigäther* mit Chlorzinkammoniak fünf Stunden lang in geschlossenen Röhren auf

---

1) JB. f. 1885, 821. — 2) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — 3) Vgl. über diese Säure auch bei Weidel und Hertzog, JB. f. 1885, 1421. — 4) Ber. 1886, 2586. — 5) JB. f. 1885, 825. — 6) Gazz. chim. ital. 16, 449. — 7) JB. f. 1884, 1119; f. 1885, 1684.

100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung erwärmt, sodann mit Aether ausgezogen, letzterer mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die resultirende salzsaure wässrige Lösung mit Soda neutralisirt, mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt. Der braune ölige Destillationsrückstand ergab durch wiederholtes Lösen in verdünnter Essigsäure und Abscheiden mit Alkalilauge, Trocknen über Aetzkali und Destillation, sowie nochmaliges vierstündiges Erhitzen der bei 240 bis 290° übergehenden Antheile mit Chlorzink in geschlossenem Rohre auf 105 bis 110° und Wiederholen der oben angegebenen Behandlung ein fast ausschließlich von 240 bis 250° übergehendes basisches Oel. Die bei 245 bis 247° siedende Hauptfraction des letzteren stellte das *Oxyäthyllutidin*,  $N \equiv [-C(OC_2H_5)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$ , vor. Dieses bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von starkem Pyridingeruch und von bitterem und stechendem Geschmack. Das *Chlorhydrat* sowie das *Chloroplatinat* sind sehr leicht löslich und syrupös. Sie zersetzen sich schon in ihren Lösungen merklich. Beim Kochen der Base mit sehr starker Kalilauge wird Alkohol abgespalten und eine weisse, in Säuren lösliche, noch nicht untersuchte *Substanz* abgeschieden. Das Oxyäthyllutidin entsteht bei obigem Processe im Sinne der Gleichung  $2CH_3CO-CH_2-CO_2C_2H_5 + NH_3 = C_9H_{13}NO + CO_2 + C_2H_5OH + 2H_2O$ . — Dieselben haben abermals<sup>1)</sup> genau nach der früheren Methode *Acetessigäther* auf *Formamid* in Gegenwart von Chlorzink einwirken lassen, ohne aber dabei die früher beschriebene, bei 77° schmelzende *Base*<sup>2)</sup> erhalten zu können. Der Haupttheil des basischen Rohproductes siedete bei 260 bis 270°. Aus diesem Theile und der Fraction (250 bis 260°) liefs sich durch abermalige fractionirte Destillation nichts Erstarrendes gewinnen. Die schliesslich resultirende Hauptfraction (250 bis 255°) bildete eine gelbe, zur gleichen Zeit eigenthümlich ätherartig und basisch riechende Flüssigkeit, deren Analyse nur annähernd zur Formel  $C_{10}H_{13}NO_2$  des *Lutidinmonocarbonsäure-Aethyläthers*<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1118. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 1119; JB. f. 1885, 1684.



$N = [-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH-CH=C(CH_3)-]$ , stimmte. Letzterer ist isomer mit dem von Michael<sup>1)</sup> entdeckten Körper.

C. F. Roth<sup>2)</sup> machte Mittheilungen über *Pyridincondensation*. Beim langsamen Hindurchleiten von Pyridin durch rothglühende Glasröhren resultirt neben Kohle und gasigen Producten, worunter sich Cyan befindet, ein dickflüssiges, schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch. Die im Vacuum unter 35 mm Druck bei 240 bis 250° übergegangene mittlere Fraction des Oeles, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst, bildet mit Mineralsäuren schwer krystallisirende, sehr leicht lösliche Salze. Die Base geht mit Wasserdampf nur schwer über. Das schwarzbraune Gemisch derselben mit starker Salzsäure ergiebt, namentlich bei grossem Ueberschusse an letzterer, die krystallinische Abscheidung eines Chlorhydrats. Dasselbe wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus Wasser unter Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt. Die wässrige Lösung der glänzenden hygroskopischen Nadeln reagirte sauer und färbte eingetauchtes Fließpapier rasch hochroth. Das Salz erwies sich als das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$ , eines *Dipyridyls*. Dasselbe färbt sich gegen 190°, sintert bei 200° zusammen und wird schwarz unter Sublimation. Das Salz ergiebt schon bei 100° deutlich den Geruch der Base. Das *Sulfat* aus der Rohbase war stark zerfließlich. Mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid erzeugt die Lösung des Chlorhydrats der Rohbase schmutzig aussehende *Doppelsalze*. Zur Reinigung der Base wurde entweder das sehr schwer in heissem salzsäurehaltigem Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure lösliche Chloroplatinat der Rohbase aus letzterer Säure umkrystallisirt, oder es wurde die Rohbase einige Zeit lang mit Wasserdämpfen behandelt, sodann in das *Platindoppelsalz*,  $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , verwandelt, welches sich alsdann direct rein und hellgelb zeigte. Nach Zerlegen dieses letzteren ging die Base aus alkalischer Lösung in Aether über und hinterblieb bei dessen Verdunstung als hellgelbes, dick-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 826. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 360.

flüssiges Oel. Erst beim Erwärmen derselben tritt ein angenehmer aromatischer Geruch auf. Dieses fragliche *Dipyridyl*,  $C_{10}H_8N_2$ , siedet bei  $280^\circ$  bis  $282^\circ$ ; dessen in Wasser und Alkohol nicht schwer lösliche *Pikrat* fällt aus schwach salzsaurer Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag aus. Letzteres erscheint aus heissem, absolutem Alkohol in feinen, verfilzten, matten, hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $208^\circ$ , die bei  $100^\circ$  nicht den Geruch der Base zeigen. — Die Identificirung dieses Dipyridyls steht noch aus.

#### Amine der aromatischen Reihe.

G. Bender<sup>1)</sup> hat *substituirte Chlorstickstoffe* dargestellt. Er erhielt aus der von Ihm<sup>2)</sup> aus Anhydro-o-amidophenylkohlenensäure gewonnenen *Verbindung*  $C_6H_4=[-NH-, -O-]=CO$  mit Hülfe von Chlorkalk und Salzsäure große Mengen in Wasser unlöslicher, farbloser, leicht zersetzlicher Nadelchen von der Zusammensetzung  $C_7H_3NO_2Cl_2$ . In dieser *Verbindung* ist das eine Chloratom sehr beweglich, weshalb es an dem Stickstoff gelagert sein muß. Das zweite Chloratom ist sehr fest gebunden und befindet sich im aromatischen Kerne. Die Substanz oxydirt Hydrochinon in gelinder Wärme zu Chinon. Alkalien, Alkohol, Anilin oder Salzsäure spalten das eine Chloratom ab, indem ein Wasserstoffatom eingeführt wird. Dabei entsteht die *Verbindung*  $C_6H_5Cl=[-NH-, -O-]=CO$  vom Schmelzpunkt  $196^\circ$ . — Ferner ergab eine concentrirte Lösung von *Acetanilid* in Wasser mit überschüssiger Essigsäure und so viel concentrirter Chlorkalklösung, wie zur völligen Ausfällung nöthig war, unter geringer Erwärmung farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadelchen der *Verbindung*  $C_6H_5NCl(COCH_3)$ . Dieselbe gleicht im Verhalten der vorigen. Sie schmilzt unzersetzt bei  $91^\circ$  und erscheint aus

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2272. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther).

sehr schwacher Essigsäure in schönen Krystallen. Bei 172° wird sie gelb, dann rasch dunkel und wandelt sich unter heftigem Aufwallen fast glatt in *p*-*Monochloracetanilid* (Schmelzp. 172°) um. Dieselbe Reaction wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte leicht bewirkt. In einer Lösung in heissem Alkohol geht sehr rasch die gleiche Umwandlung vor sich. Dabei erfolgen leicht Explosionen. Wasser wirkt beim Kochen nicht ein, ruft aber nach längerem Erhitzen unter Druck auf 100° die gleiche Umlagerung hervor. Alkalien oder Aminbasen, letztere unter Uebergang in gechlorte Amine, bewirken leicht die Ersetzung von einem Atom Chlor durch Wasserstoff. So erzeugte *p*-*Mono-nitroanilin* Acetanilid neben *o*-*Monochlor-p-nitroanilin* (Schmelzpunkt 106°). Letzteres läßt sich sehr bequem rein gewinnen, wenn man das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt und den Niederschlag aus solchem umkrystallisirt. Kalter Acetessigäther nimmt jenes *gechlorte Acetanilid* leicht auf, aber bald darauf erfolgt eine starke Erwärmung und es entsteht Acetanilid, jedenfalls neben Chloracetessigäther. — Der in analoger Weise aus *Succinimid* erhaltene Körper  $\text{ClN}=[-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-]$  erscheint aus kochendem Benzol in grossen, farblosen, bei 148° unzersetzt schmelzenden Krystallen. Derselbe liefert mit Salzsäure, Alkalien u. s. w. sehr leicht wieder Succinimid. — Aus *Benzamid* entsteht die bei 116° schmelzende *Verbindung*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$ , welche aus Wasser in langen, farblosen Prismen krystallisirt. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine kalte concentrirte Lösung von Benzamid, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, mit etwas concentrirter Chlorkalklösung, nimmt das ausfallende Oel mit Aether auf, fügt wieder Chlorkalklösung hinzu, zieht mit Aether aus und fährt so fort, bis nichts mehr gefällt wird. Die ätherische Lösung ergiebt beim Verdunsten ein Oel, das bald zu krystallisiren beginnt. Ein den Krystallen beigemengtes Oel hat einen heftig die Augen reizenden Geruch. Die feste Substanz wird durch überschüssigen Chlorkalk leicht zerstört. — In allen hier besprochenen Verbindungen wird bei Einwirkung von Aminen das Chlor durch Wasserstoff, nicht durch einen Aminrest ersetzt.

C. L. Jackson und J. F. Wing<sup>1)</sup> bewirkten die directe Umwandlung *aromatischer Sulfosäuren* in die entsprechenden *Amidoverbindungen* mit Hülfe von *Natriumamid*. — Um aus *benzolsulfosaurem Kalium Anilin* zu erhalten, reibt man zweckmässig ersteres mit nahezu der theoretischen Menge Natriumamid zusammen und erhitzt vorsichtig. Zur Isolirung des Anilins destillirt man sodann mit Wasserdampf, welcher auch Diphenylamin mit fortführt. Das Auftreten des letzteren spricht dafür, dass in dem benutzten Natriumamid auch die Verbindung  $\text{Na}_2\text{NH}$  neben  $\text{NaNH}_2$  vorhanden gewesen sei. — Wird *benzoldisulfosaures Kalium* mit Natriumamid erhitzt, das Product in Wasser gelöst und mit Aether ausgezogen, so erhält man anscheinend *m-Phenylendiamin*. Die beschriebene Reaction liefert eine ausgezeichnete Methode zur directen Umwandlung *aromatischer Sulfosäuren* in die Amine. — Mit einer Auflösung von *Tribromanilin* in Toluol giebt Natriumamid in der Kälte eine intensive Purpurfarbe.

A. Michael<sup>2)</sup> bedient sich der *Citraconsäure* für die Erkennung und Trennung *primärer* von *secundären* und *tertiären aromatischen Aminen*. Während nämlich nach Gottlieb<sup>3)</sup> citraconsaures Monoäthylanilin Erhitzen bis zum Schmelzen verträgt, ohne sich dabei zu zersetzen, ergiebt sich beim Erhitzen der wässerigen Lösungen solcher primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit 1 Mol. Citraconsäure nach Michael und G. M. Palmer's<sup>4)</sup> Versuchen ein unlösliches Anilid. Selbst schwache Basen, wie *m-Nitroanilin* und *Amidobenzoësäure*, welche keine Acetate erzeugen, geben diese Reaction. Aus Michael's Untersuchungen geht nun hervor, dass die secundären und tertiären aromatischen Amine niemals unter den letzteren Verhältnissen einen Niederschlag geben, sondern dass sie, wenn sie überhaupt flüchtig sind, unter den angegebenen Umständen mit dem Wasserdampfe leicht über-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 902. — <sup>2)</sup> Daselbst 1390. — <sup>3)</sup> JB. f. 1851, 398. — <sup>4)</sup> Dieser JB. Säuren der Fettreihe (Zusammenhang zwischen Anilidbild. u. der Const. ungesättigter, mehrbasischer, organ. Säuren).

gehen. Um mit Hülfe dieses Principes die Unterscheidung und Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Aminen auszuführen, löst man das betreffende Basengemisch in einer wässerigen Citraconsäurelösung, setzt nochmals die gleiche Menge dieser Säure hinzu und kocht so lange am Rückflußkühler, bis kein event. auftretender Niederschlag mehr entsteht. Der letztere würde die primären Basen enthalten. Kocht man das Filtrat ein, so gehen mit den Wasserdämpfen die flüchtigen secundären und tertiären Basen über, welche sich auffangen lassen. Ein Rest dieser letzteren beiden Classen von Basen wird erforderlichen Falls durch neuen Wasserzusatz und abermaliges Einkochen überdestillirt. Sind die betreffenden secundären und tertiären Basen nicht mit Wasserdampf flüchtig, so behandelt man das Gemisch von Aniliden und freien Basen mit verdünnter Salzsäure, welche nur die letzteren aufnimmt. Die aus primären Basen mit Citraconsäure resultirenden Anilide unterscheiden sich von einander scharf durch die Schmelzpunkte, die Krystallform und die Schnelligkeit ihrer Bildung beim Stehen der kalten wässerigen Lösung in Citraconsäure. — Derselbe machte ferner noch einige Bemerkungen über das Verhalten der Essigsäure gegen *Anilin*, *Mono-* und *Dimethylanilin*. Anilin löst sich in 1 Mol. Essigsäure in der Kälte klar auf. Die Lösung wird bei etwa 30° trübe. Die Trübung nimmt bis gegen 50° zu und wird von da ab wieder schwächer, so daß die Lösung zuletzt völlig klar erscheint. Beim Abkühlen treten diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Bei Zusatz von wenig Wasser zu essigsaurem Anilin resultirt eine saure Lösung neben wenig Oel, welches letztere sich in essigsaurem Anilin löst, und zwar am leichtesten in der Wärme. Derselbe führt diese Erscheinungen auf eine Verunreinigung des Anilins mit einer schwächeren Base zurück. Beim Erhitzen einer klaren Anilinacetatlösung geht zuerst Anilin, dann anscheinend essigsaures Anilin und zuletzt Essigsäure über. Ebenso verhält sich Anilin gegen alle diejenigen organischen Säuren, mit welchen es unter den angegebenen Umständen keine Anilide liefert. Die Lösungen der Acetate von Mono- und Dimethylanilin, sowie von *Monoäthyl-*

*anilin* verhalten sich ganz anders, indem sie beim Erwärmen nicht trübe werden und bei Zusatz von wenig Wasser (1 Vol.) fast vollständig in Essigsäure und die freien Basen zerlegt werden. Diese Thatsache kann zur Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen dienen. Man löst das Basengemisch in überschüssigem Eisessig, setzt 3 Vol. Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und filtrirt in der Hitze. Die primären Basen bleiben gelöst, die secundären und tertiären werden abgeschieden. — Einige Versuche über das Verhalten von *Basen der Fettreihe* gegen *Citraconsäure* lehrten, daß die *sauren Salze* des *Mono-, Di- und Triäthylamins* beständig sind sowie beim Eindampfen mit Wasser unzersetzt bleiben. Auch *saures citraconsaures Glycin* giebt beim Erhitzen seiner Lösung keinen Niederschlag. *Asparaginsäure* verbindet sich nicht mit organischen Säuren. Zur Darstellung jener Säure erhitzt man am besten Asparagin mit Alkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und fällt die erkaltete Lösung mit Essigsäure.

A. Kaeswurm<sup>1)</sup> besprach in einer „*Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden*“ überschriebenen Abhandlung Condensationsproducte des *p-Monochlorbenzaldehyds* mit *secundären aromatischen Aminen*. Zur Darstellung des gechlorten Aldehyds wurde Toluol in Gegenwart von Eisenchlorid im Benzolkerne und dann bei Siedehitze in der Seitenkette chlorirt, das erhaltene und fractionirt destillirte (Siedepunkt 230 bis 235°) *p-Chlorbenzalchlorid* mit rauchender Schwefelsäure verseift und der resultirende Aldehyd in üblicher Weise gereinigt. Derselbe zeigte die von Jackson und White<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 47,5°, Siedepunkt 210 bis 213°). — Bei der Vermischung von *p-Chlorbenzaldehyd*, *Dimethylanilin* und Chlorzink findet nur geringe Temperaturerhöhung statt. Man wendet einen geringen Ueberschuß von Dimethylanilin an und erhitzt vorsichtig im Wasserbade. Nach der Behandlung im Wasserdampfströme bildete die neue Base (etwa 90 Proc. der theoretischen Ausbeute) eine graue, unter

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 742. — JB. f. 1878, 622.

heißem Wasser schmelzende Masse, welche sich in diesem Zustande als sehr schwer in Alkohol löslich erwies. Sie wurde zunächst aus Benzol oder dessen Homologen, sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Derart resultirten farblose, concentrisch gruppirte Nadelchen, ganz ähnlich den Krystallen der Leukobase des gewöhnlichen Bittermandelölgrüns. Es ergaben sich keine physikalischen Isomerien, indem die aus Benzol und aus Alkohol erhaltenen Krystalle den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Die in Frage stehende Base — *Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylmethan*,  $C_{23}H_{25}N_2Cl$  — schmilzt unter Grünfärbung bei 142 bis 143°, ist in den Benzolkohlenwasserstoffen sehr leicht, schwerer in Aether und Alkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser löslich. Die farblosen Salze mit Mineralsäuren sind sehr leicht in Wasser löslich. Aus ätherischer Lösung wird die Base durch Oxal- und Pikrinsäure gefällt. Das *Pikrat* ist schön gelbgrün gefärbt. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure ergiebt mit Platinchlorid einen hellgelben, leicht in Wasser löslichen, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{25}N_2Cl \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Wenige Grade oberhalb 105° zersetzt sich dieses *Chloroplatinat* unter Grünfärbung. Zur Ueberführung der vorliegenden Leukobase in die Farbbase — *Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylcarbinol*,  $C_{23}H_{25}N_2ClO$  — suspendirt man die Base in Wasser, setzt 3 Mol. 25 procentige Schwefelsäure, sowie nach und nach überschüssiges, frisch gefälltes Manganhyperoxyd hinzu und erhitzt auf 40 bis 60°. Sodann wird ausgesalzen, in heißem Wasser gelöst, die Base durch Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen, der Auszug mit Aetzkali getrocknet und sich selbst überlassen. Es scheidet sich alsdann die freie Farbbase zunächst in rothbraunen Krystallen aus, die durch häufiges Umkrystallisiren farblos werden und dann an der Luft sich sehr rasch wieder bräunen. Die Base wird leicht von Benzol und Aether aufgenommen und aus der Lösung in ersterem durch Ligroin gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 144 bis 146°. Das *Chlorzinkdoppelsalz* färbt die Faser stark blaugrün. — Mit *Diäthylanilin* condensirt sich der p-Chlorbenzaldehyd schwieriger als mit Dimethylanilin, weshalb im ersteren Falle auf 110 bis



115° erhitzt wurde. Das Chlorzink wurde hier durch entwässerte Oxalsäure (1 Thl. auf 1 Thl. Diäthylanilin) ersetzt. Die resultierende Leukobase — *Tetraäthylamidodiphenyl-p-chlorphenylmethan*,  $C_{27}H_{33}N_2Cl$  — verhielt sich ganz analog der vorigen. Indessen ist jene an der Luft viel beständiger als diese. In Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen stimmen beide Basen überein. Der Schmelzpunkt der neuen, aus Alkohol umkrystallisirten Base liegt bei 110°. Zur Ueberführung der Leuko- in die Farbbase diente die oben angegebene Methode. Die Farbbase — *Tetraäthylamidodiphenyl-p-chlorphenylcarbinol*,  $C_{27}H_{33}N_2ClO$  — erscheint aus Aether in grossen, glänzenden, schwach rosa gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Sie ist sehr unbeständig. Die Lösungen der freien Base in Aether zeigen genau die complementäre Farbe der Salzlösungen. Das *Chlorzinkdoppelsalz* färbt die Faser in der nämlichen Weise wie dasjenige der obigen Farbbase. — Das Condensationsproduct aus p-Chlorbenzaldehyd und *Diphenylamin* wird von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen. Es wurde behufs der Reinigung zunächst mit Ligroin ausgekocht, sodann in heissem Xylol gelöst. Ein krystallisirtes Product liess sich indessen nicht erzielen. Die Verbindung ergab mit Chloranil einen blauen *Farbstoff*, ebenso mit Superoxyden. Bittermandelölgrün und Brillantgrün einerseits unterscheiden sich wesentlich im Farbcharakter von den Farbstoffen aus p-Chlorbenzaldehyd und Dimethyl- resp. Diäthylanilin andererseits. Während aber erstere beiden Farbstoffe auch unter einander stark in der Nüance differiren, ist dies bei den letzteren beiden kaum der Fall. — Derselbe stellte ferner noch das Product der Condensation von *p-Mononitrobenzaldehyd* und *Diäthylanilin* in Gegenwart von Oxalsäure bei 100° dar. Das durch Wasserdampf von überschüssigem Diäthylanilin befreite Reactionsproduct lag in fast theoretischer Ausbeute vor. Dasselbe — *Tetraäthylamidodiphenyl-p-nitrophenylmethan*,  $C_{27}H_{33}N_3O_2$  — erscheint aus Alkohol in derben, bei 113° schmelzenden, sehr luftbeständigen Nadeln. Aus verdünnter alkoholischer Lösung erhaltene grosse, rothbraune, monokline Tafeln zeigten nach Haushofer die Com-

binationen  $\infty P \infty$ ,  $\infty P \infty$  und  $0 P'$ , mit vorwaltendem Orthopinakoid. Die Krystalle hatten fast rhombischen Habitus. Die Oxydation der Leukobase mit *Chloranil* in alkoholischer Lösung ergab einen schön gelbgrünen *Farbstoff*. Auch Superoxyde erzeugten diesen; indessen fand in letzterem Falle schon bei 40° eine erhebliche Zerstörung desselben unter Formaldehydbildung statt. Löst man die p-Nitroleukobase in verdünnter Salzsäure und reducirt bei 60 bis 70° mit Zinkstaub, so fällt Alkali aus dem Filtrate das an sich rein weiße, aber an der Luft rasch blau-roth werdende *Tetraäthylparaleukanilin*,  $C_{27}H_{35}N_3$ . Nimmt man dasselbe mit Aether auf und krystallisirt dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol um, so resultirt die Base in schwach bräunlich gefärbten, aus concentrisch gruppirten, feinen Nadeln bestehenden Warzen vom Schmelzpunkt 118°. Die Verbindung wird an der Luft sehr leicht oxydirt. Aus dem *Acetylderivat* entsteht bei der Oxydation ein grüner *Farbstoff*, das *Paraacetamidomalachitgrün*. Die Lösung der Base des letzteren fluorescirt stark. Das *Chlorzinkdoppelsalz* des oxydirten Tetraäthylparaleukanilins färbt die Faser sehr schön und rein violett.

O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> machten Mittheilungen über *aromatische Nitrosoamine*, speciell über die molekulare Umlagerung derselben unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure. — *Methylphenylnitrosoanilin*,  $C_6H_5N(CH_3, NO)$ , liefert mit alkoholischer Salzsäure *p-Nitrosomethylanilin*,  $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(CH_3)$ . Zur Darstellung des letzteren löst man Methylphenylnitrosamin in 2 Thln. Aether und fügt 4 Thle. mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigten absoluten Alkohols hinzu. Die dunkelorange gefärbte Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit, und es scheidet sich in kleinen gelben Nadeln das *salzsaure p-Nitrosomethylanilin* aus. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Aetheralkohol gewaschen. Das reine trockene Salz ist beständig, während sich die Lösung verändert und ebenso auch das nicht ganz reine trockene Salz. Aus der mäßig concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Wasser fällt Soda oder Ammoniak das freie Nitrosoanilin in schönen, gelb-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2991.

grünen, bei 118° schmelzenden Blättern aus. Krystallisirt man es aus sehr verdünnter wässeriger Lösung, so erscheint es in großen, stahlblauen, prismatischen Krystallen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Beim Erhitzen mit Natronlauge liefert der Körper *p*-Nitrosophenol und Monomethylanilin. Derselbe löst sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Bei der Reduction entsteht *Monomethyl-p-phenylendiamin*. Wie die anderen secundären Basen giebt das *p*-Nitrosomethylanilin mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Zur Darstellung des letzteren wird eine salzsaure Lösung jenes Nitrosoamins mit salpetrigsaurem Natrium versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst roth und scheidet später das *p*-Nitrosomethylphenylnitrosoamin,  $C_6H_4(NO)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$ , in schwach gelblichen Flocken aus. Letzteres erscheint aus seiner alkoholischen Lösung in warzenförmig gruppirten, bei 101° schmelzenden Krystallen. Diese Verbindung liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 das bei 104° schmelzende *p*-Nitromethylphenylnitrosoamin,  $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$ , welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Dieses Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von *Methylphenylnitrosoamin* mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,34. Die beiden hier besprochenen Nitrosoamine geben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. — Das *p*-Nitrosomethylanilin läßt sich auch direct aus Monomethylanilin gewinnen. Man löst letzteres zu diesem Zwecke in alkoholischer Salzsäure und setzt in der Kälte eine sehr concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit hinzu. Bei längerem Stehen fallen Chlornatrium, salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin und als Hauptproduct salzsaures *p*-Nitrosomethylphenylnitrosoamin aus. Hieraus folgt, daß das Methylphenylnitrosoamin weniger beständig ist, als das *p*-Nitrosomethylphenylnitrosoamin. — *p*-Nitrosoäthylanilin,  $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(C_2H_5)$ , läßt sich in der gleichen Weise wie die entsprechende Methylverbindung darstellen. Das *Chlorhydrat*,  $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$ , bildet stern-

förmig gruppirte Nadeln. Die Base selbst erscheint in grünen, bei 78° schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser lösen, und sich am besten aus Benzol umkrystallisiren lassen. Das bei der Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure aus jenem Nitrosoamin resultirende *Monoäthyl-p-phenylendiamin*,  $C_8H_{12}N_2$ , bildet ein dickes, bei etwa 270° siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat*,  $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ , stellt prächtige, farblose Blättchen vor. Die Base ist unbeständig und färbt sich rasch roth. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und ist beständig. Beim Erwärmen des *p-Nitrosoäthylanilins* mit Natronlauge entstehen ziemlich glatt *p-Nitrosophenol* (70 Proc. der theoretischen Menge) und *Aethylamin* (80 Proc. der theoretischen Menge). — *p-Nitrosoäthyl-o-toluidin*,  $C_9H_{12}N_2O$ , erscheint aus Benzol in grünen, bei 140° schmelzenden Blättchen. — *p-Nitrosodiphenylamin*,  $C_{12}H_{10}N_2O$ , wird aus *Diphenylnitrosoamin*<sup>1)</sup> mittelst Salzsäure und Alkohol erhalten. Das *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{10}N_2O \cdot HCl$ , bildet braune bronceglänzende Tafeln oder dunkelrothbraune Nadeln, welche schon beim Contact mit Wasser Salzsäure abgeben und die freie Base liefern. Letztere krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem Flächenschimmer, vom Schmelzpunkt 143°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche letztere beim Erwärmen plötzlich in Violett übergeht. Beim Kochen mit Natronlauge liefert die Base glatt *p-Nitrosophenol* und *Anilin*. — *Nitroso-phenylhydrazin* giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure glatt *Diazobenzolimid*. — *Nitrosobenzylanilin* erzeugt mit alkoholischer Salzsäure ein rothgelbes *Chlorhydrat*, welches mit Wasser, Alkalien oder Säuren große Mengen Benzaldehyd ergiebt. Die Reaction scheint hier in complicirterer Weise zu verlaufen.

O. N. Witt<sup>2)</sup> berichtete über die Wechselwirkung von *Acetessigäther* und *aromatischen Diaminen*. *o-Toluyldiamin*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{2[3,4]}$  (1 Mol.), reagirt mit Acetessigäther (1 Mol.), namentlich beim Erwärmen, unter Austritt von Wasser und Bildung eines nicht näher untersuchten Condensationsproductes.

<sup>1)</sup> Witt, JB. f. 1878, 458. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2977.

Wird letzteres längere Zeit auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf 110 bis 120° erhitzt, so entweicht Essigäther und es resultirt *Aethenyltoluylendiamin*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 201 bis 202°),  $C_7H_6 = [-N=, -NH-] \equiv C(CH_3)$ , wie bereits Ladenburg und Rüchheimer<sup>2)</sup> angegeben hatten. In einer „Berichtigung“ weist Witt<sup>3)</sup> auf letzteren Umstand hin.

V. Meyer und A. W. Warrington<sup>4)</sup> berichteten in einer „vorläufigen Mittheilung über *Basen aus Aldoximen*“ über das Verhalten des Acetylchlorids gegen ein *Acetoxim*, welches an einem Kohlenstoffatom neben der Isonitrosogruppe ein tertiäres Wasserstoffatom enthält. *Isobutyron* wurde zu dem Ende in das *Acetoxim*,  $(CH_3)_2CH-C(=N-OH)-CH(CH_3)_2$ , verwandelt, welches ein farbloses, bei 180° siedendes Oel bildet. Letzteres reagirt bei vorsichtigem Operiren glatt mit Acetylchlorid, indem es, wie die meisten Aldoxime, ein *Anhydrid* liefert, welches aber in jenem Falle kein *Nitril*, sondern eine gut charakterisirte *Base*,  $(CH_3)_2C-C(=N)-CH(CH_3)_2$  (?), ist. Das Product der Reaction enthält

das *Chlorhydrat* dieser Base, welches sich in Wasser löst. Die Lösung scheidet auf Zusatz von festem Aetzkali die Base als ein Oel von starkem Alkaloïdgeruch ab. Dieses läßt sich destilliren und auch krystallisirt erhalten. — *Normalbutyron* giebt ein bei 190° kochendes, dem obigen isomeres *Acetoxim*, welches mit Acetylchlorid keine *Base*, sondern einen *Acetyläther* liefert.

C. Dahm und K. Gasiorowski<sup>5)</sup> stellten Condensationsproducte aus *Carbodiimiden* und *o-Diaminen* dar, und zwar aus *Carbodiphenyl-* und *Carbodi-p-tolylimid* mit *o-Toluylendiamin*. — Als Carbodiphenylimid mit *o-Toluylendiamin* (je 1 Mol.) vier Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und die erkaltete Masse in siedendem Benzol gelöst wurde, schied sich *Carbo-o-toluylendiphenyl-tetraamin*,  $C_{20}H_{20}N_4$ , beim Erkalten in Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren bei 161° schmolzen und rein weiß waren. Die Constitutionsformel des Körpers ist  $C_6H_5NH-C \equiv [-NH-C_7H_6$

<sup>1)</sup> Hobrecker, Ber. 1872, 920; Ladenburg, JB. f. 1875, 669. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1879, 436. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3299. — <sup>4)</sup> Daselbst 1613. — <sup>5)</sup> Daselbst 3057.

—NH—, —NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man zunächst 1 Mol. Carbodiphenylimid mit 1 Mol. o-Toluyldiamin vier Stunden hindurch auf 130 bis 140° und das Product mit einem weiteren Molekül Carbodiphenylimid nochmals vier Stunden auf obige Temperatur erhitzt. Das Carbo-o-toluylendiphenyltetraamin läßt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern verkohlt in hoher Temperatur. Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte leicht, in der Hitze sehr leicht. Kochendes Benzol nimmt es nur schwer auf. In trockenem Zustande sind die Base und ihre krystallisirenden *Salze* an trockener Luft beständig, während sie an feuchter Luft und besonders rasch in Lösungen sich roth färben. Das *Chlorhydrat*, 2C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>.3HCl, erscheint aus warmer, salzsaurer Lösung der Base in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, die sich ziemlich schwer in reinem und salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether lösen. Das *Sulfat*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in kleinen, weissen Blättern, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether schwer in der Kälte, leicht in der Wärme auflösen. — Zur Darstellung von *Carbo-o-toluylendi-p-tolyltetraamin*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NH—C≡[—NH—C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>—NH—, —NH—C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], erhitzt man *Carbodi-p-tolylimid* (1 Mol.) mit *o-Toluyldiamin* (1 Mol.) längere Zeit auf 130 bis 140° und kocht die erstarrte Schmelze mit etwas Benzol aus. Das hinterbleibende weisse Pulver ergab beim Krystallisiren aus kochendem Alkohol obigen Körper in kleinen, weissen, bei 196° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in warmem Alkohol und Aether, sehr schwer in selbst kochendem Benzol lösen. Die *Salze* krystallisiren leicht und sind völlig luftbeständig. Das *Chlorhydrat*, 2C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>.3HCl, erscheint aus heifser, stark salzsaurer Lösung der Base in kleinen, weissen, bei 143° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in concentrirter Salzsäure, sehr leicht in Wasser lösen und an der Luft zerfließen.

M. Loeb <sup>1)</sup> publicirte über *Amidinderivate*. Die früher <sup>2)</sup> aus 1 Mol. Phosgen und 2 Mol. *Aethenyldiphenyldiamin* ge-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2340. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 917.

wonnene Verbindung  $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 = CH_3C \equiv [N(C_6H_4)COCl, -N(C_6H_5)COCl]$  ergibt sich beim Operiren in niedriger Temperatur in einer Ausbeute bis zu 60 Proc. Uebersteigt die Temperatur bei der Darstellung und Reinigung  $60^\circ$ , so fällt das Ergebniss erheblich niedriger aus. Kochendes Wasser greift jenes *Chlorid* nicht an. Säuren und Alkalien verwandeln es dagegen in das Amidin zurück. Siedender Alkohol erzeugt mit dem Chloride Carbanilid, Essigäther, Chloräthyl und Kohlensäure, gemäß der Gleichung  $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 + 3C_2H_5OH = CO(NHC_6H_5)_2 + CH_3CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2$ . — Aus dem Chloride läßt sich ein *Aether*,  $CH_3C \equiv [NC_6H_4CO_2C_2H_5, -N(C_6H_5)CO_2C_2H_5]$ , erhalten, bei dessen Darstellung jede Erwärmung vermieden werden muß. Man löst Natrium (2 Atome) in Alkohol und fügt nach dem Erkalten allmählich und unter Abkühlung die alkoholische Lösung des Chlorides (1 Mol.) hinzu. Die vom ausfallenden Kochsalze abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum den Aether, welcher nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether harte, glänzende, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt  $90,5^\circ$  bildet. Der Körper ist in alkoholischer Lösung auch in der Kälte wenig beständig. — *Aethenyldiphenyldiamin* reagirt mit *Chlorkohlensäureäther* erst bei  $60^\circ$ . Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit resultirte eine halbfeste Masse, die neben Carbanilid geringe Mengen eines in Aether löslichen, nicht krystallisirenden Oeles enthielt. — Wässeriges Ammoniak führt in der Hitze sowohl das Chlorid als den Aether wieder in das Amidin über. Alkoholisches Ammoniak wirkt wie reiner Alkohol. Leitet man durch eine Lösung des Chlorides in Benzol trockenes Ammoniakgas, so fällt Chlorammonium aus und es bleibt Aethenyldiphenyldiamin gelöst. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung  $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_{14}H_{14}N_2 + 2NH_4Cl + 2HNCO$ . Mit Anilin entstehen in der Hitze Aethenyldiphenyldiamin, salzsaures Anilin und Carbanilid. Die Darstellung des *Harnstoffes* und des *Thioharnstoffes* des Aethenyldiphenyldiamins gelang nicht. Das *cyan-saure Salz* dieser Base spaltet schon in kalter wässriger Lösung Kohlensäure und Ammoniak ab. Das (harzige) *Sulfocyanat* ist



zwar beständiger, lagert sich aber nicht in den Sulfoharnstoff um, sondern giebt oberhalb 100° ein übelriechendes Oel. — Beim Erhitzen des obigen Chlorides auf 150° entwickelt sich reichlich Phosgen und es entsteht wahrscheinlich *Aethenylimidobenzanilid*,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv[=\text{NC}_6\text{H}_4-, -\text{NC}_6\text{H}_5-]=\text{CO}$ . Letzterer Körper konnte in Folge continuirlicher Abspaltung von Phenylcyanat nicht isolirt werden. Dagegen gelingt die Darstellung desselben, wenn man eine Lösung von Phosgen in Benzol auf überschüssiges *Aethenyldiphenyldiamin* bei 80° einwirken läßt, oder wenn Phosgengas durch eine siedende Lösung des Diamins in Chloroform geleitet wird. Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol; er krystallisirt namentlich aus letzterem in großen, glänzenden, bei 118° schmelzenden Tafeln. Die Verbindung ist identisch mit der früher<sup>1)</sup> beschriebenen, welcher damals der Schmelzpunkt 115,5° und die Formel  $\text{CO}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2$  beigelegt worden war. Oberhalb ihres Schmelzpunktes bräunt sich die Substanz und entwickelt etwas Isonitril. Verdünnte Salzsäure spaltet sie in der Hitze vollkommen, unter Bildung von Anilin und Phenylcyanat, gemäß der Gleichung  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . — Aus dem Reactionsproducte von *Benzenyldiphenyldiamin* mit Phosgen liefs sich keine krystallisirende Substanz isoliren. — Das *Cyananilin*,  $(\text{NH}=\text{CHNC}_6\text{H}_5)_2$ , von Hofmann<sup>2)</sup>, welches als *Diphenyloxalamidin* aufgefaßt werden kann, giebt mit Phosphen (Chlorkohlenoxyd) einen krystallinischen Körper. — Eine gesättigte ätherische Lösung des *Aethenyldiphenyldiamins* färbt sich nach Zusatz weniger Tropfen Wasser beim Durchleiten von Cyangas allmählich dunkel. Läßt man die nur weinroth gewordene Flüssigkeit etwa 16 Stunden stehen, so wird sie viel dunkler und es zeigt sich jetzt Geruch nach Blausäure. Bisweilen scheiden sich auch schwarze Krusten ab. Läßt man das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten und wäscht den Rückstand mit kaltem verdünntem Alkohol, so bildet sich ein

<sup>1)</sup> JB. 1885, 917. — <sup>2)</sup> JB. f. 1860, 352 (*Amidobenzonitril*); f. 1868, 710, 712; f. 1869, 668.

weißes krystallinisches Pulver, welches sich nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure sehr schwer in kaltem Aether und Benzol löst. Beim Erhitzen des Körpers mit Lösungsmitteln tritt rasch Verharzung ein. Der mit Alkohol befeuchtete Körper zersetzt sich sogar schon an der Luft. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei  $165^{\circ}$ , nachdem sie schon bei etwa  $120^{\circ}$  violett und später braun geworden ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{16}H_{16}N_4O=CH_3C(=NC_6H_5)N(C_6H_5)C(=NH)CN \cdot H_2O(?)$ . Näher untersucht wurde der Körper seither nicht. — Beim Erhitzen von *Urethan* (7 Thln.) mit Phosgen (1 Thl.) in Benzollösung auf  $75^{\circ}$  in geschlossenem Rohre entstand *Allophan-säure-Aethyläther*,  $NH_2CONHCO_2C_2H_5$ , vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ . Ähnliche Versuche mit *Alanin* und Phosgen blieben resultatlos.

E. Lellmann und C. Stickel<sup>1)</sup> haben gefunden, daß *aromatische Diamine*, welche die eine Amidogruppe im Kern und die zweite in einer, zur ersten in o-Stellung befindlichen Seitenkette (Methyl) enthalten, ebenso wie die gewöhnlichen, nur im Kern substituirten o-Diamine sehr leicht *Amidine* (*Anhydrobasen*) liefern. — Die Darstellung der einfachsten Verbindungen mit Amidogruppen im Kern und in der Seitenkette, nämlich der drei isomeren *Benzylendiamine*<sup>2)</sup>,  $(NH_2)C_6H_4CH_2NH_2$ , gelang nicht, da die entsprechenden *Mononitrobenzylamine* sich nicht erhalten ließen. Als die Versuche von Strakosch<sup>3)</sup>, welcher Ammoniak auf *p-Mononitrobenzylchlorid* reagiren ließ, wiederholt wurden, ergaben sich ebenfalls nur die secundäre und die tertiäre Base. Beim Erhitzen von *o-Mononitrobenzylchlorid* mit wässrigem Ammoniak in geschlossenem Rohre entstand fast nur das bei  $157^{\circ}$  schmelzende *o-Trinitrotribenzylamin*,  $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_3N$ , neben ganz wenig bei  $112^{\circ}$  schmelzender Substanz, die wahrscheinlich die secundäre Base (*o-Dinitrodibenzylamin*) war. Das o-Trinitrotribenzylamin löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol und erscheint aus letzterem in langen gelblichen Nadeln. Die *Salze* mit Säuren werden leicht durch Wasser zersetzt. — Des-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1604. — <sup>2)</sup> *Benzyl*en oder *Benzyl*enrest nennt Lellmann den Atomcomplex  $-C_6H_4CH_2-$ . — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 710.

gleichen mißlang der Versuch, aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Acetamid das *p*-Nitrobenzylacetamid zu erhalten, aus welchem durch Verseifung *p*-Nitrobenzylamin hätte gewonnen werden können. Jene beiden Körper lieferten statt dessen beim Erhitzen unter Druck den aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  krystallisirenden *Essigsäure-p*-Nitrobenzyläther,  $C_6H_4(NO_2)_{[1]}-CH_2(OC_2H_3O)_{[4]}$ . Zusatz von Chlorzink änderte nicht den Verlauf des Processes. — Dieselben haben nun einige Derivate des *o*-Benzylendiamins,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[2]}$ , dargestellt und dabei, wie oben gesagt, gefunden, daß es gleichgültig ist, ob die zwei in *o*-Position zu einander sich befindenden Amidogruppen beide im Kerne enthalten sind, oder ob eine derselben in einer Seitenkette steht. Die bezüglichen Untersuchungen waren die folgenden: *o*-Mononitrobenzylanilin,  $C_6H_4(NO_2)_{[1]}(CH_2NHC_6H_5)_{[2]}$ , wurde durch Lösen von 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin in Alkohol und zwei-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade neben etwas *o*-Dinitrodibenzylanilin gewonnen. Zur Reindarstellung der beiden Körper verjagt man den Alkohol, behandelt zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure und versetzt mit mäßig starker Salzsäure. Die zu einem grauen Krystallbrei erstarrte Masse löste sich in kochender verdünnter Salzsäure fast vollständig, unter alleiniger Hinterlassung des *o*-Dinitrodibenzylanilins als gelbes Pulver. Aus der erkalteten Lösung schied sich das *salzsaure o*-Nitrobenzylanilin,  $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Viel Wasser dissociirt das Salz. Das *Chloroplatinat* krystallisirt schön. Das *Sulfat* bildet zu Büscheln vereinigte glänzende Nadeln, welche wasserhaltig sind und durch Wasser gleichfalls zerlegt werden. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich das freie *o*-Nitrobenzylanilin ab, welches aus Alkohol in schönen, rothgelben, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $44^{\circ}$  krystallisirt. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther. Die längere Zeit in verschlossenem Gefäße aufbewahrten Krystalle verlieren bei Berührung allmählich ihren Glanz und werden trübe, wonach sie erst bei  $57^{\circ}$  schmelzen.

Nach dem Wiedererstarren schmilzt das zunächst bei  $44^{\circ}$  schmelzende Product gleichfalls erst bei  $57^{\circ}$ . Bei späteren Darstellungen resultirte unter verschiedenen Bedingungen nie mehr die labile, bei  $44^{\circ}$  schmelzende allotrope Modification der Base, sondern stets die stabile vom Schmelzpunkt  $57^{\circ}$ . Letztere bildet braune, stark glänzende Prismen. Das chemische Verhalten der beiden Modificationen war das nämliche. Nach C. Klein sind die trübe gewordenen Krystalle der anfangs bei  $44^{\circ}$ , zur Zeit der Untersuchung bei  $57^{\circ}$  schmelzenden Form der Verbindung monoklin. Das Axenverhältniß ist  $\bar{a} : \bar{b} : c = 0,8585 : 1 : 1,1587$ ,  $\beta = 87^{\circ} 42' 52''$ . Die beobachteten Formen sind  $\infty P(110)$  und  $P \propto (011)$ . Die Krystalle sind zum Theil säulenförmig nach ersterer Form, zum Theil nach der zweiten gestreckt. Eine deutliche Spaltungsrichtung war nicht vorhanden. Die von Anfang an bei  $57^{\circ}$  schmelzenden, durchsichtigen, braunrothen Krystalle der stabilen Modification gehören dem triklinen Systeme an.  $\bar{a} : \bar{b} : c$  ist  $= 1,6764 : 1 : ?$ ,  $A = 108^{\circ} 10'$ ,  $B = 134^{\circ} 06'$  und  $C = 88^{\circ} 50'$ ,  $\alpha = 117^{\circ} 00'$ ,  $\beta = 137^{\circ} 40' 06''$  und  $\gamma = 69^{\circ} 38' 44''$ . Die beobachteten Formen sind  $\infty P \propto (100)$ ,  $OP(001)$ ,  $\infty P \propto (010)$  und  $\infty, 'P(\bar{1}\bar{1}0)$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach der ersten Form. Eine deutliche Spaltbarkeit fehlt. Das oben erwähnte, beim Lösen des rohen *o*-Nitrobenzylanilins in Salzsäure zurückbleibende gelbe pulverige *o*-Dinitrodibenzylanilin,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2]_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , erscheint aus Eisessig in grünlichgelben, bei  $206^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, welche von keinem der sonstigen Lösungsmittel aufgenommen werden. — Durch zweistündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf  $120^{\circ}$  in geschlossenem Rohre geht das *o*-Mononitrobenzylanilin in Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ , über. Zur Reingewinnung des letzteren wurde das Rohproduct in Chloroform gelöst, die überschüssige Benzoësäure durch Schütteln mit Soda und Natronlauge entfernt, sodann mit Salzsäure und Wasser gut nachgewaschen und das Chloroform verdunsten lassen. Die hinterbleibenden Krystalle behandelte man mit Alkohol, um beigemischtes Harz zu entfernen. Sie lösen sich leicht in Chloroform,

schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroin und schmelzen bei  $101^{\circ}$ . — Als die vorige Substanz in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure und Zinn drei Stunden lang erwärmt wurde, schied sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln das *Zinndoppelsalz* des *Phenylbenzylbenzenylamidins*,  $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-N(C_6H_5)-CH_2-]$ , aus. Die aus diesem Salze durch Schwefelammonium abgeschiedene freie Base stellte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether feine, weiße, bei  $114,5^{\circ}$  schmelzende Nadeln vor. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Die Base ist aus anfangs entstandenem *Benzoyl - o - amidobenzylanilin*,  $C_6H_4(NH_2)CH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$ , durch innere Anhydridbildung hervorgegangen. Ihr durch Kochen mit mäßig starker Salzsäure entstehendes *Chlorhydrat*,  $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln. — Erhitzt man *o-Mononitrobenzylchlorid* (1 Thl.) mit *p-Toluidin* (4 Thle.) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, befreit das nach dem Erkalten erstarrte Product durch Essigsäure vom Ueberschusse des Toluidins und krystallisirt aus Alkohol um, so resultirt *o - Mononitrobenzyl - p - toluidin*,  $C_6H_4(NO_2)CH_2NHC_6H_4CH_3$ , in nahezu theoretischer Ausbeute. Dasselbe schmilzt bei  $72^{\circ}$ , stellt derbe gelbe Krystalle vor und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. Die farblosen *Salze* mit Säuren werden durch viel Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat*,  $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in Nadeln. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich; das *Sulfat* bildet dünne glänzende Blättchen. Neben der secundären Base entstand in geringer Menge ein höher schmelzendes Product, wahrscheinlich *o-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*. Durch dreistündiges Erhitzen der secundären Base mit 1 Mol. Acetanhydrid auf  $130^{\circ}$  wird *Acetyl-o-nitrobenzyl-p-toluidin*,  $C_6H_4(NO_2)CH_2N(C_7H_7)COCH_3$ , gebildet. Wenn man den Röhreninhalt in Chloroform löst, die Essigsäure durch Sodalösung entfernt und das Chloroform verdunstet, so hinterbleibt das Acetylderivat als zähe, gelbliche, allmählich erstarrende Masse. Nach wiederholtem Krystallisiren aus Chloroform und Aether bildet es derbe, bei  $65^{\circ}$  schmelzende Krystalle. — Dieser Körper ergiebt bei der Reduction in Eis-

essiglösung mit Salzsäure und Zinn das *p*-Tolylbenzyläthylenamidin,  $C_6H_4=[-N=C(CH_3)-N(C_7H_7)-CH_2-]$ . Letzteres wurde durch Wasser ausgefällt, aus Chloroform und Aether krystallisirt, wonach es feine, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $79^\circ$  bildete. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Schließlich untersuchten Dieselben noch das Verhalten des *o*-Mononitrobenzylchlorids bei  $100^\circ$  gegen das Vierfache der berechneten Menge einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure. Es erfolgte rasch eine stürmische Reaction, welche durch Abkühlen gemäfsigt wurde. Nach dem Erkalten fällte Wasser ein orangegelbes amorphes Zinn-doppelsalz, aus welchem nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure die freie Amidinbase,  $C_6H_4=[-NH-CH_2-]$  (*Benzylidenimid*), sich als graugelbes, in Chloroform und Eisessig lösliches Pulver abscheiden liefs. Weder die Base noch auch ihre Salze konnten seither krystallisirt erhalten werden. Die salzsaure Lösung ist dunkelweinroth gefärbt und fluorescirt. Das rothgelbe *Chlorhydrat* löst sich leichter in kalter Salzsäure als in heifser. Das *Chloroplatinat*,  $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$ , ist rothbraun, amorph. — *p*-Mononitrobenzylchlorid ergab bei gleicher Behandlung ein ganz ähnliches Product, letzteres ein *Chlorhydrat*,  $C_6H_4=[-NH-CH_2-].HCl$ , und ein unlösliches, rothbraunes, pulveriges *Platindoppelsalz*,  $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$ . Auch die Base (*Benzylidenimid*) dieser Salze krystallisirte nicht.

T. Sandmeyer<sup>1)</sup> studirte die Einwirkung von *Imidokohlensäureäther*<sup>2)</sup>,  $HN=C(OC_2H_5)_2$ , auf *aromatische Orthoamidoverbindungen*. — 1,3 g *o*-Toluyldiamin (1 Mol.) wurden mit 2 g seines Chlorhydrates (1 Mol.) in 20 g Wasser gelöst und 2,5 g Imidokohlensäureäther (2 Mol.) hinzugefügt. Es schied sich unter Wärmeentbindung fast sofort ein dunkles Oel ab, das bald krystallinisch erstarrte. Aus der erkalteten Lösung desselben in warmer verdünnter Natronlauge wurde *Aethoxymethenyltoluyldiamin*,  $C_7H_6\equiv[-NH-, -N=]\equiv C(OC_2H_5)$ , durch Einleiten von Kohlensäure bis zur beginnenden Fällung und völliges Sättigen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2650. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe.

des Filtrates mit Kohlensäure erhalten. Die einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Base bildete kurze, gelbliche, bei 163° schmelzende, kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether lösliche Nadelchen. Die *Salze* mit Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Auch Alkalilaugen nehmen den Körper in schwacher Wärme leicht und unverändert auf. — Durch etwa dreistündiges Erhitzen mit starker Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 140° geht die vorige Substanz in *Oxymethenyltoluylendiamin*,  $C_7H_6 = [-NH-, -N=] \equiv C(OH)$ , über. Man wäscht das krystallisirte Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt es aus siedendem verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen, sehr kleinen, bei 290° schmelzenden Nadelchen lösen sich schwer in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol und kaum in Aether. Aus der Auflösung in concentrirter Salzsäure krystallisirt das *Chlorhydrat* in kurzen Prismen, die bei Zusatz von Wasser die Salzsäure abgeben. Die *Natriumverbindung* ist leicht in Wasser, schwer in starker Natronlauge löslich. Das Oxymethenyltoluylendiamin wird auch durch vorsichtiges Schmelzen gleichmolekularer Mengen von *o-Toluylendiamin* und *Harnstoff* unter Ammoniakabspaltung erhalten. — Um das zur Darstellung von Aethoxymethenylphenylendiamin erforderliche *o-Phenylendiamin* zu bereiten, wurden 30 g des Chlorhydrates des aus p-Bromacetanilid leicht zu gewinnenden *o-Amido-p-bromanilins* ( $NH_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4$ ) mit 40 g Aeznatron, 30 g Zinkstaub und 200 ccm Wasser etwa 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten zog Er mit alkoholhaltigem Aether aus, verdunstete die Auszüge und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um. — Durch Vermischen einer Lösung von 2 g o-Phenylendiamin und 3 g seines Chlorhydrates in 40 ccm Wasser mit 5 g Imidokohlensäureäther und Reinigung in der oben für das Homologe angegebenen Weise ergab sich *Aethoxymethenylphenylendiamin*,  $C_6H_4 = [-NH-, -N=] \equiv C(OC_2H_5)$ , welches schwach röthliche, silberglänzende, bei 160° schmelzende Blätter vorstellt und sich im Uebrigen wie das obige Homologe verhält. Die *Salze* mit Säuren sind leicht löslich. Aus einer Lösung des Körpers in überschüssiger Natron-



lauge scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Gefäße wird *Oxymethenylphenylendiamin*,  $C_6H_4=[-NH-, -N=]\equiv C(OH)$ , erzeugt. Dieses erscheint aus heißem Wasser in kleinen, bei  $305^\circ$  schmelzenden, weißen, glänzenden Blättchen von den Löslichkeitsverhältnissen des Homologen. Der Körper ist identisch mit dem *o-Phenylharnstoff* von Rudolph<sup>1)</sup>. Die Substanz löst sich leicht in schwach erwärmter concentrirter Salzsäure und scheidet sich daraus als *Chlorhydrat* in langen, feinen Nadeln aus. Wasser zerlegt dieses Salz. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* aus. Der Körper kann auch direct aus *o-Phenylendiamin* und *Harnstoff* erhalten werden. — Als 6 g *salzsaures o-Amidophenol* allmählich in 5 g Imidokohlensäureäther eingetragen wurden, trat eine starke Selbsterhitzung ein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf behandelt, das übergehende Oel nach Zusatz von wenig Natronlauge nochmals mit Dampf destillirt, sodann mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand getrocknet und fractionirt destillirt. Das als Hauptproduct bei  $225$  bis  $230^\circ$  übergehende *Aethoxymethenylamidophenol*,  $C_6H_4=[-O-, -N=]\equiv C(OC_2H_5)$ , war ein farbloses, eigenthümlich riechendes, brennend schmeckendes Oel. Es ist in Alkalien unlöslich und gegen sie ziemlich beständig. Bei schwachem Erwärmen mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure entsteht *Oxymethenylamidophenol*,  $C_6H_4=[-O-, -N=]\equiv C(OH)$ . Dieses erscheint aus Wasser, welches es ziemlich leicht löst, in röthlichen, bei  $137^\circ$  schmelzenden Prismen. Der Körper ist identisch mit dem *o-Oxycarbamidophenol* von Kalckhoff<sup>2)</sup> und dem *Oxycarbanil* von Groenvik<sup>3)</sup>. Er läßt sich am einfachsten durch Zusammenschmelzen von salzsauren o-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der starken Entwicklung von Ammoniak gewinnen. Sandmeyer hält auch die von G. Bender<sup>4)</sup> als *Anhydro-o-amidophenylkohlen-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 416. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 910. — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 747. —  
<sup>4)</sup> Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther.)

säure beschriebene Verbindung für identisch mit der vorliegenden. Die aus heißer verdünnter Salzsäure durch langsames Abkühlen erhaltenen glänzenden platten Nadeln bis Blätter des Körpers verlieren schon in der Mutterlauge nach einiger Zeit ihren Glanz, werden weiß und zerfallen in kleine Nadelchen. — Beim Mischen von 6 g *salzsaurer Anthranilsäure* (*o-Amidobenzoësäure*) mit 4 g Imidokohlensäureäther erfolgte eine beträchtliche Selbsterhitzung. Der entstandene dicke Brei wurde mit heißem Wasser gewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart *Aethoxymethenyldianthranilsäure* (*Aethoxymethenyldiamidobenzoësäure*)  $(C_2H_5O)C \equiv [ = NC_6H_4(COOH), -NHC_6H_4(COOH)]$ , in weißen, matten, mikroskopischen Nadelchen vom Schmelzpunkt 223°. Die Substanz löst sich kaum in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und heißem Alkohol. Basische Eigenschaften besitzt sie nicht. Auch von concentrirter Salzsäure wird sie nicht, wohl aber leicht von Ammoniak und unter Zersetzung von Natronlauge aufgenommen. Das *Ammoniumsalz* liefs sich nicht isoliren, da die Lösung beim Verdampfen dissociirte. Das aus wässriger Lösung gefällte *Silbersalz*,  $C_{17}H_{15}O_5N_2Ag$ , war dicht und weiß. Aus der Zusammensetzung dieses Salzes folgert Sandmeyer für die Säure die Formel  $(C_2H_5O)C \equiv [-NHC_6H_4(COOH), = \overset{V}{N} \equiv (-H, -C_6H_4COO-)]$ .

A. Zega und K. Buch<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung von *Anilin* auf *Orcin*. Als Orcin (1 Thl.) mit Anilin (2 Thln.) und wasserfreiem Chlorcalcium (1 Thl.) 8 Stunden in geschlossenem Rohre auf 260 bis 270° erhitzt und das erhaltene zähflüssige, rothbraune bis schwarzrothe Oel fractionirt destillirt wurde, ging bei 330 bis 370° das Hauptproduct als orangerothe Flüssigkeit über, die rasch nachdunkelte und zähflüssiger wurde. Die Hauptmasse des Destillates bestand aus *Phenyl-m-oxytolylamin*,  $C_7H_6(OH)-NH-C_6H_5$ . Um letzteres rein zu gewinnen, behandelt man mit Wasserdampf, wobei der dunkle Vorlauf besonders aufzufangen wurde. Aus dem nachfolgenden milchigen Destillate setzten

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 538.

sich langsam farblose, glänzende, breite Nadeln vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  ab. Durch Lösen der Base in warmem Benzol und Versetzen der hellrothbraunen Lösung mit Petroleumäther, so lange sich noch rothes Oel abschied, und Erkaltenlassen des Filtrates ergaben sich büschelig gruppirte, glänzendweisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $345^{\circ}$  (unzersetzt). Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol nehmen sie in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht auf. Kalter Petroleumäther löst sie schwer, heisser dagegen reichlich. Auch siedendes Wasser nimmt ziemlich viel davon auf. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure gelb gefärbt. Das Phenyl-m-oxytolylamin ist in verdünnten warmen Alkalilaugen leicht löslich und liefert damit krystallisirende, an der Luft sehr rasch dunkel werdende Verbindungen. Die Lösungen der letzteren geben mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurem Mangan, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kupfer resp. Quecksilberchlorid weisse, hellröthliche, schwarze, graue resp. gelbe Niederschläge. Das *Chlorhydrat*,  $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ , fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Benzollösung des Phenyl-m-oxytolylamins in feinen weissen Fädchen aus, die langsam in ein weisses krystallinisches Pulver übergehen. Das Salz wird beim Aufbewahren zuerst bläulich und dann grau. Wasser zersetzt es sofort. Das *Acetyl-* und *Benzoylderivat* des Phenyl-m-oxytolylamins konnten nicht isolirt werden. Ebensowenig gelang die Aethylirung des letzteren. Wenn man ein Gemisch der Base mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre zur schwachen Rothgluth erhitzt und die Dämpfe über rothglühenden Zinkstaub destillirt, das ölige Destillat mit verdünnter Natronlauge auskocht, mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether auszieht und den Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt, so geht bei  $300$  bis  $305^{\circ}$  *Phenyl-m-tolylamin*,  $C_7H_7-NH-C_6H_5$ , als röthliches Oel über. Letzteres setzte bei längerem Stehen warzenartige Gebilde aus feinen Nadeln ab. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure intensiv grün gefärbt. — *Diphenyl-m-toluyldiamin*,  $C_7H_6(NH-C_6H_5)_2$ , entsteht durch 20 stündiges Erhitzen von Orcin mit 4 Thln.

Anilin sowie 2 Thln. einer Mischung von Chlorzink (1 Thl.) und Chlorcalcium (3 Thln.) auf 220°. Das Reactionsproduct wurde mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen, der schwarze, grobkörnige Rückstand wiederholt auf dem Wasserbade mit Natronlauge, sodann mit etwas kaltem Eisessig ausgezogen und schliesslich aus heissem Eisessig krystallisirt. Die so resultirenden weissen Nadeln schmolzen bei 105°, lösten sich mäfsig leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht in den heissen Flüssigkeiten. Aus Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol-Petroleumäther erscheint das Diphenyl-m-toluyldiamin in faden- bis schnurartigen Gebilden. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure blauviolett gefärbt. Nitrite erzeugen eine violette, nach einiger Zeit in ein sehr schönes Blauviolett übergehende Färbung. Die Ausbeute an Diphenyl-m-toluyldiamin betrug 30 bis 35 Proc. der theoretischen. Dieselbe wurde noch viel geringer, als an Stelle des Gemisches von Chlorcalcium und Chlorzink nur letzteres Salz als Condensationsmittel angewandt wurde. Durch Kochen des Diamins mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium, Auskochen des Productes mit Wasser und Sodalösung, sowie Lösen des gelbbraunen Rückstandes in kochendem Benzol, vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther, um eine dunkle, flockige Masse abzuscheiden, und starkes Eindampfen des hellgelben Filtrates erhielten Sie *Diacetyldiphenyl - m - toluyldiamin*,  $C_7H_6[N(C_6H_5, C_7H_5O)]_2$ , in farblosen, bei 160° schmelzenden Nadelchen. Aus einer alkoholischen Lösung wird der Körper durch Wasser in kleinen rhomboëderähnlichen Krystallen abgeschieden. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol mäfsig leicht in der Kälte, leicht in der Wärme, in Petroleumäther sehr schwer. Benzoylchlorid reagirt auf das Diamin rasch in der Wärme. Das analog dem Acetyl-derivat abgeschiedene *Dibenzoyldiphenyl-m-toluyldiamin*,  $C_7H_6=[N(C_7H_5O, C_6H_5)]_2$ , bildet kleine, flache, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Es gleicht ersterem in seinen Löslichkeitsverhältnissen. Versetzt man die Lösung des Diamins in Eisessig mit einer Lösung der berechneten Menge salpetrigsauren

Natriums in wenig Wasser, gießt die tiefblutrothe Lösung in viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aceton und krystallisirt den orangegelben Rückstand aus heißem Alkohol oder Benzol um, so, ergiebt sich *Dinitrosodiphenyl-m-toluyldiamin*,  $C_{17}H_{15}N_3O_2 = [N(C_6H_5, NO)]_2$ , in gelben Nadeln, die bei etwa  $170^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schwarzvioletter Farbe. Durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenyl-*m*-toluylendiamin mit Jodmethyl und Aetzkali auf 140 bis  $150^\circ$ , Ausziehen des Rohrinhaltes mit warmem Wasser und mit Natronlauge, sowie Lösen des hinterbliebenen zähen dunklen Oeles in Benzol, Fällen dunkel gefärbter Verunreinigungen mit Petroleumäther und Verdampfen des Filtrates entstand zunächst ein rothbraunes Oel. Dasselbe ging im Wasserstoffstrome bei etwa  $400^\circ$  als röthlichgelbe Flüssigkeit über, die allmählich krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde mit warmem Petroleumäther ausgezogen und die aus der Lösung anschliessende Krystallisation aus heißem Eisessig umkrystallisirt, wodurch sich das *Dimethyldiphenyl-m-toluyldiamin*,  $C_{17}H_{19}N_2 = [N(C_6H_5, CH_3)]_2$ , in kleinen weissen, bei  $124^\circ$  schmelzenden, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den heißen Flüssigkeiten löslichen Plättchen bildete.

V. Merz und C. Ris<sup>1)</sup> haben aus *o*- und *p*-*Mononitrophenol* durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak *o*- und *p*-*Mononitroanilin*,  $C_6H_4(NO_2, NH_2)$ , erhalten. — Auf Grund vielfach abgeänderter Versuche ergab sich folgende Methode als am geeignetsten zur Ueberführung des *o*-*Mononitrophenols* in *o*-*Mononitroanilin* (Schmelzpunkt  $71^\circ$ ). 3 bis 12 g *o*-Nitrophenol werden mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak 16 Stunden auf 160 bis  $170^\circ$  erhitzt. Bei  $190^\circ$  entsteht viel kohlenartige Substanz und bei 140 bis  $150^\circ$  bleibt viel Nitrophenol unverändert. Auch durch wesentliche Steigerung der Nitrophenolmenge werden bei Anwendung von 20 ccm Ammoniak die relativen Ausbeuten an Nitroanilin herabgesetzt, indem eine viel stärkere Verkohlung eintritt. Auf 6 g Nitrophenol erwiesen sich 20 ccm 26 procentiges Ammoniak

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1749.

als noch ausreichend, dagegen auf 3 g Nitrophenol 20 ccm 17 procentiges Ammoniak nicht mehr. Zur Gewinnung des bei diesem Verfahren gebildeten o-Nitroanilins in nahezu reinem Zustande zieht man das ammoniakalische Reactionsproduct wiederholt direct mit Aether aus, welcher nur Spuren o-Nitrophenol löst. Es gelang nicht, durch Erhitzen im offenen Gefässe in einem Strome trockenen Ammoniaks das mit Kieselguhr gemischte o-Nitrophenol in o-Nitranilin zu verwandeln. Dagegen entstand dabei ein scharlachrothes, blätterig-krystallinisches *Ammoniumsalz*,  $C_6H_4(NO_2)ONH_4$ , des o-Nitrophenols, welches sehr veränderlich ist und das Ammoniak schon an der Luft und in Berührung mit Wasser verliert. Auch die Behandlung des o-Nitrophenols mit Ammoniakgas in siedender Cumollösung führte nicht zum Ziele, indem die grosse Flüchtigkeit des Nitrophenols resp. seines Ammoniumsalzes hinderlich wirkte. Bei der oben beschriebenen Methode zur Ueberführung des o-Nitrophenols in o-Nitranilin lassen sich zwar eiserne, nicht aber kupferne Gefässe (Autoclaven) und noch weniger solche aus Zink benutzen. — Bei 16 stündigem Erhitzen von 3 g *p-Nitrophenol* mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 140 bis 150° erfolgte keine Einwirkung. Als die Temperatur auf 160 bis 170° gesteigert wurde, ergab sich wenig schwarzes Pulver neben *p-Mononitroanilin* (Schmelzpunkt 145°), welches sich auch hier durch Ausziehen mit Aether isoliren liess. Die Ausbeute betrug aber nur 17 Proc. vom Gewichte des Nitrophenols. Steigern der Temperatur auf 190 bis 200° veranlasste zwar eine verstärkte Verkohlung, aber es resultirten 57 Proc. an Nitranilin. Nitrophenol war nicht mehr vorhanden. Ziemlich gleich (58 Proc.) war das Resultat bei 16 stündigem Erhitzen von 6 g *p-Nitrophenol* mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 190 bis 200°. — o- und *p-Mononitrophenol* reagiren leicht mit *Phenylhydrazin* unter starker Gasentwicklung und Bildung farbloser, krystallisirter Verbindungen.

T. B. Osborn und W. G. Mixter<sup>1)</sup> haben *p-Formonitroanilid* dargestellt, indem Sie langsam Formanilid in rothe

---

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 346.

rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 eintrugen, welche durch eine Kältemischung aus Schnee und Salz unter  $-10^{\circ}$  gehalten wurde, sodann in kaltes Wasser gossen und den Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirten. Das p-Formonitranilid,  $C_6H_4(NO_2)NHCOH$ , löst sich schwer in heissem Wasser und erscheint daraus beim Erkalten in bräunlichrothen, bei  $192$  bis  $194^{\circ}$  schmelzenden Krystallen, während die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle bei  $187^{\circ}$  schmelzen. Sehr verdünnte Schwefelsäure und Kalilauge verseifen den Körper in der Hitze leicht, unter Erzeugung von p-Nitroanilin. Die Reduction des p-Formonitranilides führte nicht zu isolirbaren Producten.

J. O. Dyer und W. E. Mixter<sup>1)</sup> stellten *Halogenderivate* des *Oxanilides* dar. — Als Chlorgas in eine siedende Lösung von Oxanilid in Eisessig geleitet wurde, fiel in kleinen Blättchen ein Product von der Zusammensetzung des *Trichloroxanilides* aus. Bei raschem weiterem Einleiten von Chlor gingen jene Blättchen in eine Masse aus feinen weissen Fasern von *m-p-Tetrachloroxanilid*,  $[-CONH_{[1]}C_6H_3Cl_{2[2,4]}]_2$ , über. Dieses löst sich leicht in kochendem Anilin, schwer in siedendem absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig. Heisse alkoholische Kalilauge nimmt es auf und verseift es langsam. — Wird eine siedende Lösung von Oxanilid mit überschüssigem Brom versetzt, so fällt bald in kleinen Krystallen reichlich *p-Dibromoxanilid*,  $[-CONH_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}]_2$ , aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Körper wird durch kochende, concentrirte, alkoholische Kalilauge in p-Bromanilin übergeführt. p-Dibromoxanilid löst sich in kochendem Anilin, fast nicht in siedendem absolutem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Es schmilzt oberhalb  $300^{\circ}$ . — In einer Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm siedendem Eisessig erzeugten 24 g Jod keine Veränderung. Auf Zusatz von 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 erfolgte eine heftige Reaction und es schied sich *p-Dijodoxanilid* aus. Dies wird durch kochende alkoholische Kalilösung in p-Jodanilin über-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 349.



geführt. Der Körper löst sich reichlich in heißem Anilin und scheidet sich daraus ungefärbt aus. Heißer, absoluter Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol nehmen ihn nur schwer auf. In höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz, ohne vorher zu schmelzen. — 5 g *Oxanilid* lösten sich in einer Auflösung von 5 g Aetzkali in 200 ccm kochendem Alkohol fast vollständig auf. Bald nachher schieden sich kleine glänzende Krystalle aus, die nach fünf Minuten langem Kochen und nach dem Erkalten mit kaltem Alkohol und heißem Wasser gewaschen wurden. Sie erwiesen sich als *Kaliumoxanilat*,  $(\text{CO}_2\text{K})\text{CONHC}_6\text{H}_5$  (*oxanilsaures Kalium*). Letzteres wurde mit Hülfe von Chlorbaryum in wässriger Lösung in das schwerer lösliche *Baryumoxanilat* übergeführt, welches aus heißer Lösung auskrystallisirte. Wird Oxanilid mit concentrirterer Kalilauge (oder mit der obigen längere Zeit) gekocht, so wird es völlig in Oxalsäure und Anilin verwandelt. Auch die *Halogenderivate* des Oxanilides werden durch Kalilösung zunächst in Derivate der *Oxanilsäure*,  $(\text{COOH})\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , verwandelt. — Wenn das *m-p-Tetrachloroxanilid* (4 g) in kochendem Alkohol (125 ccm) gelöst und mit einer Lösung von Aetzkali (5 g) in Wasser gekocht wird (zehn Minuten), so scheidet sich, namentlich nach dem Erkalten, *Kalium-m-dichloroxanilat* (*m-dichloroxanilsaures Kalium*) in weissen, haarfeinen Nadeln aus. Aus einer wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure die freie *m-Dichloroxanilsäure*,  $(\text{COOH})\text{CONHC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ . Diese erscheint aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung beim Abkühlen in Fasern vom Schmelzpunkt  $122^\circ$ , die sich bei  $130^\circ$  langsam zersetzen. Sie löst sich bei  $25^\circ$  in 808 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert sie m-Dichloranilin (Schmelzpunkt  $63^\circ$ ). Silbernitrat bewirkt in einer warmen wässrigen Lösung der Säure einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in der Siedehitze auflöst und in der Kälte wieder ausfällt. Chlorbaryum erzeugt eine in heißem Wasser lösliche Fällung. — Durch Lösen von *p-Dibromoxanilid* in heißer, verdünnter, alkoholischer Kalilauge und kurzes Kochen resultirt *p-monobromoxanilsaures Kalium*,  $(\text{COOK})\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ , in Krystallen. Die durch Salzsäure ausgefällte *p-Monobrom-*

*oxanilsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ , löst sich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Wasser, aus welchem letzteren sie beim Erkalten in Fasern erscheint. 1 Thl. der Säure wird bei  $25^\circ$  von 515 Thln. Wasser aufgenommen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei  $198^\circ$  und wird durch Erhitzen mit Kalilauge in p-Monobromanilin verwandelt. Das *Kaliumsalz* erscheint aus heißem Wasser beim Erkalten in kleinen Blättern, welche nach S. L. Penfield monoklin sind und die einfache Combination von Prisma und Basis vorstellen. Sie sind parallel der Basis tafelförmig. Die Winkel waren  $(110):(1\bar{1}0) = 97^\circ 27'$  und  $(001):110 = \text{etwa } 83^\circ$ . Hieraus ergibt sich  $a : b : c = 1,158 : 1 : ?$  und  $\beta = 79^\circ 21'$ . Die Spaltungsrichtung war parallel der Basis. Als Ebene der optischen Axen ergab sich das Klinopinakoïd. Das *Calciumsalz*,  $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHCO}-\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ , ist ein weißer, schwer in heißem Wasser löslicher, nicht krystallisirender Niederschlag. Das *Silbersalz*,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHCO}-\text{CO}_2\text{Ag}$ , löst sich unter theilweiser Zersetzung in heißem Wasser. Das *Baryumsalz*,  $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHCO}-\text{CO}_2)_2\text{Ba}$ , ist in heißem Wasser schwer löslich und erscheint daraus in kleinen Krystallen. — Durch Versetzen von 5,24 g p-Dijodoxanilid mit 100 ccm kochendem Alkohol und einer wässerigen Lösung von 5 g Aetzkali entstand rasch eine klare Lösung, welche nach fünf Minuten währendem Kochen beim Abkühlen p-monojodoxanilsaures Kalium abschied. Aus wenig siedendem Wasser krystallisirte das Salz in kleinen Blättern. Die durch Salzsäure abgeschiedene freie p-Monojodoxanilsäure schmilzt bei  $197$  bis  $200^\circ$  unter Zersetzung. Heiße Kalilauge verwandelt sie in p-Jodanilin. Die Säure erscheint aus heißem Wasser beim Erkalten in langen Fasern. 1385 Thle. Wasser von  $25^\circ$  lösen 1 Thl. der Säure. Alkohol und Aether nehmen letztere leicht auf. Chlorbaryum und Silbernitrat erzeugen in heißen Lösungen der Säure Niederschläge.

Die von L. M. Norton<sup>1)</sup> mitgetheilten Untersuchungen von F. L. Bardwell über die Einwirkung von Isobuttersäure auf Anilin (*Isobutyranilid*) sind auch an anderer Stelle<sup>2)</sup> erschienen.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 866. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 8.

E. Lippmann und F. Fleifsner<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung von *Cyankalium* auf das *asymmetrische Dinitroanilin* ( $\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ ). Letzteres wurde nach dem Verfahren von Rudnew<sup>2)</sup> dargestellt; es bildete gelbe, bei  $180^\circ$  schmelzende, monokline Krystalle. — Als eine auf  $60^\circ$  erhitzte Lösung dieses Dinitroanilins (1 Mol.) langsam mit einer eben solchen Lösung von Cyankalium (1 Mol.) versetzt wurde, gerieth die Flüssigkeit ins Kochen, wurde unter Entwicklung von Ammoniak braunroth und liefs nach längerem Stehen in der Kälte das unreine *Kaliumsalz* des Dinitroamidophenols ausfallen. Dieses Salz ergab, nach dem Waschen mit Alkohol, durch Zerlegen in wässeriger Lösung mit Salzsäure das freie *Dinitroamidophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)(\text{OH})$ . Letzteres stellt nach dem Absaugen auf Thonplatten und dem Umkrystallisiren aus Chloroform metallisch glänzende, braunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt  $225^\circ$  vor. Dieselben zeigen schönen Flächenschimmer, lösen sich sehr schwer in Wasser und Chloroform, leichter in Alkohol und Aether. Die meistens gelben *Salze* verpuffen beim Erhitzen. Das *Baryumsalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Ba}$ , fällt aus wässeriger Flüssigkeit in gelben, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln nieder, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5\text{K}$ , resultirt aus einer alkoholischen Lösung des obigen Phenols auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge in Gestalt eines gelbrothen, aus Weingeist krystallisirbaren Niederschlages. Das *Calciumsalz* ist gelb und in siedendem Wasser unlöslich. Das rothbraune *Quecksilbersalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das frisch gefällte *Silbersalz* ist hellroth, wird jedoch beim Erhitzen mit Wasser braunroth und krystallinisch. Es enthält Krystallwasser und verpufft bei  $160^\circ$ . Beim Kochen der alkalischen Lösung des Dinitroamidophenols entweicht Ammoniak und es resultirt glatt ein *Dinitroresorcin*. Letzteres wurde durch Verdampfen der Flüssigkeit, Ansäuern mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus Wasser rein gewonnen (Schmelzpunkt  $145^\circ$ ). Es lag das Dinitroresorcin ( $\text{OH} : \text{OH} : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4 : 6$ ) von Benedikt

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 95. — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 708.

und v. Hübl<sup>1)</sup> vor. Jenes *Dinitroamidophenol* muß also die Constitution ( $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4 : 6$ ) besitzen. — *Pikraminsäure* ( $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) verhielt sich beim Kochen mit Alkalien indifferent, lieferte aber beim Erhitzen mit letzteren auf  $170^\circ$  unter Druck Ammoniak. Es scheint hierbei die Stellung der Amidogruppe von Bedeutung zu sein.

C. L. Jackson und A. M. Comey<sup>2)</sup> studirten die Einwirkung des *Fluorsiliciums* auf *aromatische Basen*. — Durch Ueberleiten von Fluorsilicium über Anilin<sup>3)</sup> entsteht *Anilinfluorsilicium*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3(\text{SiFl}_4)_2$ , welches durch Sublimation gereinigt werden kann. Dasselbe bildet ein weißes, krystallinisches Pulver welches sublimirt, ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Aether, Benzol und Ligroin und giebt mit Wasser oder Alkohol *kieselfluorwasserstoffsäures Anilin*. Aethylbromid wirkt darauf bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erzeugt aber in geschlossenem Rohre bei Wasserbadwärme viel bromwasserstoffsäures Anilin und ein noch unbekanntes *Product*. — Auch *o*- und *p*-*Toluidin* geben mit Fluorsilicium der obigen analoge *Doppelverbindungen*. — Mit *Diphenylamin* und *Dibenzylamin* scheint die Reaction in anderer Weise zu verlaufen. — *Dimethylanilin* und *Chinolin* reagiren selbst bei ihren Siedetemperaturen nicht auf Fluorsilicium.

L. Levy<sup>4)</sup> machte Mittheilungen über das Verhalten des *Anilins* und seiner *Homologen* gegen Phosphorsäure. Die Untersuchungen haben zu einem sehr einfachen Verfahren der Abscheidung des *p*-*Toluidins* aus Gemischen von *o*- und *p*-*Toluidin* (*technisches Toluidin*) geführt. Anilin bildet mit jener Säure kein primäres, sondern nur secundäres und tertiäres Salz. Beim Zusammenbringen von 1 Mol. der Base mit 1 Mol. der Säure bleibt die Hälfte der letzteren unverbunden und es entsteht *secundäres phosphorsaures Anilin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . Wird eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes mit Anilin geschüttelt, so scheidet sich in Krystallen das *tertiäre Phosphat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3$

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 551. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3194. — <sup>3)</sup> Laurent und Delbos, JB. f. 1847/1848, 597. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1717.

.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , aus. Dieses verliert an der Luft Anilin und geht in das secundäre über. — *p*-Toluidin bildet ebenfalls kein primäres, sondern ein *secundäres Phosphat*,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . Dasselbe ist äußerst schwer in kaltem, leichter, aber unter starker Dissociation, in heißem Wasser löslich. Es erscheint aus reinem Wasser in großen, glänzenden Blättern, bei Zusatz von Phosphorsäure in langen, derben Nadeln. — *o*-Toluidin bildet nur ein *primäres*, kein *secundäres* und *tertiäres Phosphat*. Jenes,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , entsteht beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen der Base und der Säure. Es ist farblos und viel leichter in kaltem Wasser löslich als das secundäre *p*-Toluidinphosphat. Die Lösung wird am Lichte allmählich violett. Beim Schütteln derselben mit *o*-Toluidin wird letzteres nicht aufgenommen. — Eine Lösung von secundärem Anilinphosphat löst ebenfalls kein *o*-Toluidin. Dagegen entstehen beim Schütteln einer Lösung von *o*-Toluidinphosphat mit Anilin oder *p*-Toluidin die secundären Salze dieser beiden Basen und das *o*-Toluidin wird frei. Auf diese That-sachen basirte Derselbe ein Verfahren zur Trennung der *Toluidine*. Wird technisches Toluidin mit einer Lösung von phosphorsaurem *o*-Toluidin behandelt, so geht das gesammte *p*-Toluidin in schwer lösliches, secundäres Phosphat über. Das *o*-Toluidin kann von diesem durch Auspressen getrennt werden. Einfacher ist es, das Handelstoluidin mit einer solchen Menge Phosphorsäure zu versetzen, daß alles *p*-Toluidin in secundäres und etwa 5 Proc. *o*-Toluidin in primäres Salz übergeführt werden kann. Als Levy 100 g eines etwa 35 Proc. *p*-Toluidin enthaltenden technischen Toluidins, unter Kühlung durch Wasser, mit 87,3 ccm einer 21 procentigen Phosphorsäurelösung (d. i. 68 ccm für das *p*- und 19,3 ccm für 5 g *o*-Toluidin) und 30 ccm Wasser versetzte, einige Zeit schüttelte, nach dem Stehen über Nacht den ausgeschiedenen Brei abpresste und das vom Wasser getrennte *o*-Toluidin rectificirte, erwies sich dieses als völlig frei von *p*-Toluidin (Prüfung nach Rosenstiehl). Nach dieser Methode sind größere Versuche in der Anilinfabrik von A. Wülfig in Elberfeld angestellt worden.

L. Levy<sup>1)</sup> besprach weiter Seine<sup>2)</sup> Methode zur Trennung von *Anilin*, *o*- und *p*-*Toluidin* mit Hülfe ihrer *Phosphate*. Zur völligen Reingewinnung des *p*-*Toluidins* wird seinem abgepressten secundären *Phosphate* mit Aether, Benzol u. s. w. oder mit einer verdünnten Säure, z. B. mit Phosphorsäure, das beigemengte *o*-*Toluidin* entzogen. — Kocht man *p*-*Toluidin* mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten *p*-*Toluidinhydrat* in prächtigen, an der Luft verwitternden Krystallen ab. — Die *Xylidine* verhalten sich gegenüber der Phosphorsäure wie *o*-*Toluidin*, indem sie nur *primäre Phosphate*,  $C_8H_{11}N.H_3PO_4$ , bilden, auch wenn viel *p*-*Xylidin* zugegen ist. — Auch die *Cumidine*, und zwar das *flüssige* des Handels wie das *feste*, geben nur *primäre Phosphate*,  $C_9H_{13}N.H_3PO_4$ . — Derselbe entgegnete A. Wülfing auf Dessen Bemerkungen<sup>3)</sup> über die Levy'sche<sup>2)</sup> Methode zur Trennung von Anilin, *o*- und *p*-*Toluidin*.

A. Wülfing<sup>4)</sup> bemerkte zu der Methode von Levy<sup>2)</sup> zur Trennung der *Toluidine*, welche in der Fabrik des Ersteren geprüft worden war, daß entgegen Levy's Behauptungen das so erhaltene *p*-*Toluidin* sehr unrein gewesen sei und daß das *o*-*Toluidin* zufolge der Rosenstiehl'schen<sup>5)</sup> Prüfungsmethode etwa 4 Proc. *p*-*Toluidin* enthalten habe. Ebenso sei ein von Levy als chemisch rein übersandtes *o*-*Toluidinpräparat* beschaffen gewesen.

B. Rathke<sup>6)</sup> berichtete über Verbindungen aus *Per* (*Tetra*)-*chlormethylmercaptan* und *Anilin* sowie *Toluidinen*. Durch Reaction von 1 Mol. Perchlormethylmercaptan,  $CCl_3SCl$ , mit 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung, Afiltriren des ausfallenden salzsauren Anilins und Zusatz von alkoholischem Kali oder Ammoniak resultirt in Krystallnadeln eine Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol unter Zuhilfenahme von viel Thierkohle und Krystallisiren aus Aether rein erhalten wird. Früher hatte Derselbe<sup>7)</sup> diesem Körper die Formel

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2728. — <sup>2)</sup> Dieser JB., vorige Abhandlung. — <sup>3)</sup> Siehe die folgende Abhandlung. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2132. — <sup>5)</sup> JB. f. 1872, 922. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 395. — <sup>7)</sup> JB. f. 1873, 769.

$\text{CHCl}_2\text{SOC}_6\text{H}_5$  beigelegt, welche indessen in  $\text{CCl}_3\text{—S—NC}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=[\text{—CCl}_2\text{—S—, —S—CCl}_2\text{—}]=\text{NC}_6\text{H}_5$  umzuändern ist, indem die Verbindung statt Sauerstoff Stickstoff enthält, welcher damals übersehen worden war. Der Körper färbt sich bei  $136^\circ$  röthlich, schmilzt bei  $140^\circ$  und schwärzt sich später sehr schnell. Beim Erhitzen im Reagensrohre erfolgt eine fast explosionsartige Zersetzung unter Ausstoßen rother Dämpfe, wobei Azobenzol aufzutreten scheint. — Läßt man in obiger Weise Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit *p*-Toluidin (2 Mol.) reagiren, so fällt salzsaures *p*-Toluidin aus und das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten des Aethers die *Verbindung*  $\text{CCl}_3\text{S—NHC}_7\text{H}_7$  in krystallinischer Form. Aus warmem Ligroin krystallisirt dieselbe in bräunlichen Krystallen, die sehr zersetzlich sind. Kocht man einige Zeit ihre alkoholische Lösung, so resultiren salzsaures *p*-Toluidin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter geringer Harzbildung. Diese Zersetzung erfolgt auch schon in der Kälte beim Aufbewahren der trockenen Substanz. Versetzt man die obige frisch bereitete ätherische Lösung der Substanz tropfenweise mit einer alkoholischen Auflösung von 1 Mol. Aetzkali, so geseht das Ganze zu einem Brei. Dieser wurde in Wasser gegossen, abfiltrirt, an der Luftpumpe abgesaugt, in warmem Aether gelöst und Alkohol hinzugefügt. Es schied sich die *Verbindung*  $\text{CCl}_3\text{SNC}_7\text{H}_7$  in weissen Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei  $138^\circ$  unter Bräunung schmolzen und sich als viel unbeständiger als die aus Anilin erhaltene Verbindung erwiesen. Aus lauwarmem Alkohol läßt sich der Körper umkrystallisiren. Dagegen tritt beim Kochen eine intensive Rothfärbung und Ausscheidung dunkler theeriger Massen ein. Unter den Zersetzungsproducten liefs sich nur Toluidin erkennen. — *o*-Toluidin liefert mit Perchlormethylmercaptan ganz ähnliche Verbindungen. Der Körper  $\text{CCl}_3\text{SNHC}_7\text{H}_7$  ist hier flüssig. Die Substanz  $\text{CCl}_3\text{SNC}_7\text{H}_7$  krystallisirt, ist farblos, fängt bei  $134^\circ$  an sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung.

S. Kleemann<sup>1)</sup> untersuchte das Verhalten *nitrirter Acet-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 334.



*anilide* und *-naptalide* gegen Alkali. *Diacetyl- $\alpha$ -(-p-)naphtylendiamin* läßt sich durch 20 Minuten langes Erhitzen von salzsaurem  $\alpha$ -Amidoacetnaphthalid<sup>1)</sup> mit 1 Thl. entwässertem essigsaurem Natrium und 4 Thln. Acetanhydrid, Eingießen in 15 bis 20 Thle. Wasser und annähernde Neutralisation mit Ammoniak darstellen. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet der Körper farblose, bei 303 bis 304° schmelzende, fast nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol lösliche Krystalle. Setzt man einem dünnen Brei des Körpers mit Eisessig so lange concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) hinzu, bis eine tiefbraune klare Lösung entsteht, gießt in Eiswasser und krystallisirt den rein gelben Niederschlag aus Alkohol um, so resultirt *Mononitro-diacetyl- $\alpha$ -(-p-)naphtylendiamin*,  $C_{10}H_5(NO_2)(NHC_2H_3O)_2$ , in hellgelben, sehr feinen, büschelig vereinten Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei etwa 295° unter schwacher Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in der Wärme. Bei sechstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert der Körper reichlich Phtalsäure. Dies beweist, daß die Nitrogruppe sich mit den beiden Acetamidgruppen in einem und demselben Benzolkerne befindet, daß also die Constitution des *Mononitrodiaacet- $\alpha$ -(-p-)naphtylendiamins* die folgende ist:  $C_6H_4=C_4H\equiv[-NHC_2H_3O_{[1]}, -NO_2_{[2 \text{ od. } 3]}, -NHC_2H_3O_{[4]}]$ . Versucht man mit den üblichen Mitteln die Acetylreste zu eliminiren, so werden gleichzeitig — wenigstens theilweise — die Amidogruppen in Hydroxyle verwandelt. Alkoholische Kalilauge verursacht das Auftreten von Ammoniak; alkoholisches Ammoniak, sowie Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugen Producte, die nicht Nitronaphtylendiamin sind. Alkoholische oder concentrirte wässrige (1:2) Kalilauge lösen das Nitrodiaacetnaphtylendiamin in der Kälte mit intensiv gelbrother Farbe anscheinend unverändert auf; denn Säuren (auch Kohlensäure) fällen die Verbindung unverändert wieder aus. Auch andere *Nitroacetamine* verhielten sich analog gegen kalte Kalilauge, indem sich fast alle schon in kalten Alkalien und zwar zunächst unverändert auflösten. Die Nitroacetverbin-

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 716.

dungen sind wesentlich leichter verseifbar, als wie man bisher annahm. Sowohl die Löslichkeit wie die Verseifung sind abhängig von der Stellung der Nitro- zur Acetamidgruppe. — Kalte Kalilauge (1 : 2) löst *o*-Mononitroacetanilid (Schmelzpunkt 78°) sehr leicht auf und nach kurzer Zeit krystallisirt *o*-Nitroanilin (Schmelzpunkt 71 bis 72°) heraus. *m*-Mononitro-*p*-acettoluid,  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[3], NHC_2H_3O[4])$ , vom Schmelzpunkt 94°<sup>1)</sup> ergiebt in gleicher Weise *m*-Nitro-*p*-toluidin<sup>1)</sup>. *p*-Mononitroacetanilid (Schmelzpunkt 207°) löst sich ebenfalls leicht in Kalilauge. Nach 12 Stunden scheidet sich der größte Theil als *p*-Mononitranilin (Schmelzpunkt 147°) aus. *m*-Mononitroacetanilid (Schmelzpunkt 141°) löst sich weder in wässeriger, noch in verdünnter weingeistiger Kalilösung, verwandelt sich aber bei längerer Berührung damit in *m*-Nitranilin (Schmelzpunkt 110°). *m*-Mononitroacet-*m*-xylidin ( $NHC_2H_3O:NO_2:CH_3:CH_3 = 1:3:4:6$ ) und *m*-Mononitroacetmesidin ( $NHC_2H_3O:NO_2:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4:6$ ) lösen sich nicht in kalten Alkalilaugen und werden davon langsam theilweise verseift. Diese Thatsachen zeigen, daß der basische Charakter des Anilins durch die Nitrogruppe am stärksten geschwächt wird, wenn diese in der *o*-, und am wenigsten, wenn sie in der *m*-Stellung steht, wie bereits Lellmann<sup>2)</sup> auf anderem Wege gefunden hatte. — In gleicher Weise wurden einige Nitroacetamidverbindungen der Naphtalinreihe mit Kalilauge behandelt. *o*-Mononitro- $\beta$ -acetonaphtalid<sup>3)</sup> (Schmelzpunkt 123°), welches die Nitro- und die Acetamidgruppe benachbart enthält, löst sich leicht in Kalilauge und bald darauf scheidet sich  $\alpha$ -*o*-Mononitro- $\beta$ -naphtylamin,  $C_{10}H_6NH_2(NO_2)$  (Schmelzpunkt 126°), aus. Was die Mononitroacetnaphtalide vom Schmelzpunkt 189° ( $\gamma$ -) resp. 170 bis 172° ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) anbelangt, so hatten Liebermann und Dittler<sup>4)</sup> erwiesen, daß sie mit Kalilauge die gleichen Spaltungsproducte geben. Zum gleichen Resultate gelangte Lellmann<sup>5)</sup>, nach welchem obiges Product vom Schmelzpunkt 189° das reine  $\alpha$ -Nitroacetnaphtalid vorstellt. Nach Kleemann liefert das  $\gamma$ -Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 189°) von Liebermann und

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 883. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 529. — <sup>3)</sup> Jacobson, JB. f. 1881, 478. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 759, 761. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 774.

Dittler nicht nur mit Kali dieselben Producte wie das  $\alpha$ -Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt  $187^{\circ}$ ) von Lellmann (a. a. O.), sondern auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das gleiche Reactionsproduct, welches mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid das oben beschriebene Diacet- $\alpha$ -(p-)naphtylendiamin vom Schmelzpunkt  $303$  bis  $304^{\circ}$  bildet. In verdünnter, weingeistiger Kalilauge löst sich das bei  $189^{\circ}$  schmelzende Nitroacetnaphtalid leichter als das bei  $170$  bis  $172^{\circ}$  schmelzende, und zwar deswegen, weil das erstere feinere Krystalle bildet. Die tiefrothen Lösungen der Acetnitronaphtalide (Schmelzpunkt  $190$  und  $170$  bis  $172^{\circ}$ ) in kalter Kalilauge erstarren bei etwa 12stündigem Stehen unter Abscheiden des Mononitronaphtylamins vom Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  (Liebermann und Dittler<sup>1)</sup>). — Das *Mononitrodiacet-p-phenylendiamin* vom Schmelzpunkt  $184^{\circ}$ <sup>2)</sup> löst sich sehr leicht schon in kalter Kalilauge (1 : 2) mit Orangefarbe und ist schon nach wenigen Stunden völlig in Mononitromonoacet-p-phenylendiamin<sup>3)</sup> verwandelt, welches Ladenburg<sup>3)</sup> auf gleiche Weise, aber in der Wärme erhalten hatte (Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ ). Kleemann vermuthet, daß bei diesem Vorgange in der Kälte die in o-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Acetylgruppe abgespalten werde, so daß das gebildete *Mononitromonoacet-p-phenylendiamin* die Constitution  $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, NHC_2H_5O_{[4]})$  habe. Da in dieser Verbindung somit die Nitro- zur Acetamidgruppe in m-Position stehe, so werde der Körper wie das m-Nitroacetanilid von kalter Kalilauge nicht rasch gelöst oder gar zersetzt. — Die Löslichkeit der oben erwähnten Nitroacetamine in Alkalien beruht auf der sauren Natur der in jenen enthaltenen Acetyl- und Nitrogruppen, in deren Folge der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Alkalimetall vertreten werden kann. Die so entstehenden Salze sind nur in concentrirter Lösung beständig und werden durch Wasser in das Nitroacetamin und freies Alkali gespalten oder bei längerer Einwirkung in das Nitroamin und essigsaure Salz. Diese Annahme erklärt auch den Umstand, daß

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 715; f. 1874, 759. — <sup>2)</sup> JB. f. 1874, 746. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 675.

sich nitrierte Diacetamine in Kalilauge sehr leicht lösen und aus solchen Lösungen nicht durch Wasser, sondern erst durch Säuren oder Kohlensäure wieder gefällt werden, unterschiedlich von den Nitromonoacetaminen.

V. Merz und P. Müller<sup>1)</sup> haben die Entstehung von *Anilin* und *Diphenylamin* aus *Benzolphenol* sehr eingehend studirt. Sie kamen dabei zu den folgenden Schlussfolgerungen. Etwas oberhalb 300° entstehen aus *Phenol* und *Chlorzinkammoniak*<sup>2)</sup> in reichlicher Menge Anilin und Diphenylamin, und zwar bei etwa 350° 70 Proc. vom Gewichte des Phenols. Zusatz von Salmiak läßt die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur und ausgiebiger vor sich gehen. Im Allgemeinen nimmt die Ausbeute an Aminen mit der Menge von Chlorzinkammoniak und Chlorammonium zu, ferner mit der Reaktionsdauer und innerhalb gewisser Grenzen mit der Höhe der Temperatur. Sehr geeignet ist eine Temperatur von etwa 330°. Die Hauptreaction erfolgt in den ersten 20 Stunden (bis über 80 Proc. an Aminen vom Gewichte des Phenols). Oberhalb 340 bis 350° nimmt die Menge kohleartiger Substanz rasch zu. Es entsteht um so mehr primäre und um so weniger secundäre Base, je mehr Chlorzinkammoniak und namentlich Salmiak zugegen, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Reaktionsdauer ist. Durch Erhitzen von *Diphenylamin* mit Salmiak oder besser mit Salmiak und Chlorzinkammoniak entsteht Anilin. Mit *Zinkoxyd* und Salmiak<sup>3)</sup> ergeben sich unter gleichen Temperaturverhältnissen etwas geringere Ausbeuten als mit Chlorzinkammoniak. Auch hier wirkt überschüssiger Salmiak der Bildung von Diphenylamin entgegen. Von gleicher Wirksamkeit wie Chlorzinkammoniak und Chlorammonium erwiesen sich *Bromzinkammoniak* und *Bromammonium*. Bei Ersetzung des Zinkoxyds in der Mischung mit Salmiak durch *Magnesia* geht die Reaction träger vor sich. *Salmiak* allein erzeugt bei 350° aus Phenol wenig<sup>4)</sup>, bei 400° merklich Anilin und Diphenylamin. Zusatz von Chlorzink erhöht, aber weniger als

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2901. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 622. — <sup>3)</sup> Drechsel, Monit. scientif. [3] 12, 326. Engl. Pat. — <sup>4)</sup> Vgl. Berthelot, JB. f. 1870, 540.

erwartet wurde, die Ausbeute. Entsprechend den Angaben von Dusard und Bardy<sup>1)</sup> wurde beim Erhitzen von Phenol (6 Thln.) mit Salmiak (15 Thln.) und concentrirter Salzsäure (12 Thln.) auf 320° etwas Anilin und Diphenylamin gebildet. — Concentrirte Salzsäure (2 Thle.) wirkt bei 300° nicht auf *Diphenylamin* ein, während sie bei 320° in erheblicher Menge Anilin und Phenol erzeugt. Als *Diphenylamin* (10 g) mit Salmiak (20 g) 20 Stunden auf 350 bis 360° erhitzt wurde, entstand etwas (0,5 g) Anilin. Bei Zusatz von Chlorzinkammoniak (20 g) und Verwendung von weniger Salmiak (10 g) stieg die Ausbeute an Anilin etwas (auf 0,8 g).

P. Gucci<sup>2)</sup> besprach abermals<sup>3)</sup> die Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff* auf *m*-Phenylendiamin. Er hat die früher<sup>4)</sup> aufgeführte orangegelbe Substanz  $C_{12}H_{13}N_3S_2$  (10 g) etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde mit absolutem Alkohol (200 ccm) fast zum Kochen erhitzt, wobei letzterer eine schön granatrothe Färbung annahm. Der Rückstand wurde noch dreimal in gleicher Weise behandelt, worauf derselbe ein schmutziggelbes Pulver vorstellte. Wegen der zu geringen Menge blieb letzteres unberücksichtigt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten eine geringe Menge gelben Pulvers und beim Eingießen in Wasser eine orangegelbe, amorphe Substanz ab. Letztere wurde gewaschen, abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, wobei Zahlen resultirten, die der Formel  $C_6H_4(NCS)_2$  eines *Disulfo-carbonyl-m-phenylendiamins* entsprachen. Der Körper färbt sich beim Erhitzen zunächst intensiver, bläht sich bei 180° auf und zersetzt sich später, ohne zu schmelzen. Er löst sich schwer selbst in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Benzin. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten krystallinische Rückstände. Ammoniak nimmt ihn leicht auf, ohne selbst in der Hitze Schwefelwassertoff daraus zu erzeugen. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich ein gelber amorpher und dann ein rother krystal-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 639. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 185. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 693 f. 1885, 867. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 694.

linischer Körper aus, welcher letztere anscheinend die unveränderte Substanz ist. — Das Disulfocarbonyl-m-phenylendiamin entsteht aus dem *sulfocarbonsauren Sulfocarbonyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4=[-NH-CS-NH].CS_2$ <sup>1)</sup>, beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung  $C_6H_4=[-NH-CS-NH-].CS_2 = C_6H_4(NCS)_2 + H_2S$ . Die früher<sup>1)</sup> als *Disulfocarbonyltri-m-phenylendiamin* aufgefasste Verbindung  $C_{20}H_{20}N_6S_2$  sieht Derselbe jetzt als *Disulfocarbonyl-m-phenylendiamin-Di-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NCS)_2 \cdot 2 C_6H_4(NH_2)_2$ , an. Die Reaction zwischen m-Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff verläuft nach Gucci's Ansicht bei Einhaltung der von Ihm beobachteten Versuchsbedingungen<sup>1)</sup> in drei Phasen, welche sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken lassen:  $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CS_2 = C_6H_4=[-NH-CS-NH].CS_2 + H_2S$ ;  $C_6H_4=[-NH-CS-NH-].CS_2 = C_6H_4(CNS)_2 + H_2S$  und  $C_6H_4(CNS)_2 + 2 C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4(CNS)_2 \cdot 2 C_6H_4(NH_2)_2$ .

E. Nölting und Th. Stricker<sup>2)</sup> veröffentlichten eine Abhandlung über *ein- und zweifach alkylirte m-Diamine*. Zur Darstellung der letzteren wurde in m-Stellung zur Amidogruppe nitrirtes Mono- und Diäthylanilin, sowie Monomethylanilin und Monoäthyl-p-toluidin in bekannter Weise mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Die beiden ersteren Nitroverbindungen wurden sowohl durch Aethyliren von m-Nitranilin als durch Nitriren der Aethylaniline erzeugt, das *Monomethyl-m-nitroanilin* nur durch Methyliren von m-Nitranilin. Die erhaltenen ein- und zweifach alkylirten m-Diamine liefern sämtlich *Chrysoïdine*, Neutralfarben und dem Phenylenbraun analoge *Farbstoffe*. — Erhitzt man m-Nitranilin (16 g) mit Bromäthyl (14 g) und 25 procentiger Natronlauge (25 g) 12 Stunden auf 100 bis 110°, so entsteht *Monoäthyl-m-mononitroanilin*,  $C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_5)$ . Zur Isolirung des letzteren wird das Reactionsproduct in Salzsäure gelöst, salpetrigsaures Natrium hinzugesetzt und das ausfallende *Monoäthyl-m-mononitrophenylnitrosoamin*,  $C_6H_4(NO_2)N(NO, C_2H_5)$ , welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, gelbe,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 868. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 546.

bei 47° schmelzende Nadelchen bildet, mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht. Hierdurch trennt sich die Nitrosogruppe ab und das nunmehr durch Alkali gefällte Monoäthyl-m-nitroanilin bildet nach dem Krystallisiren aus Ligroin oder Alkohol rothgelbe, bei 59 bis 60° schmelzende, auch in Aether leicht lösliche und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige Nadeln. Neben Monoäthyl-p-nitroanilin (etwas mehr als 50 Proc. vom Totalproducte) entsteht die vorige Verbindung auch beim Nitriren von in Schwefelsäure (1 kg) gelöstem Aethylanilin (50 g) unter guter Kühlung mit Salpetersäure (41,5 g) vom specifischen Gewichte 1,39, welcher Schwefelsäure (80 g) zugesetzt worden war. Man gießt nach einiger Zeit in Wasser, neutralisirt und destillirt die abfiltrirte Fällung mit Wasserdampf. Es geht neben dem m-Derivate nur sehr wenig der p-Verbindung<sup>1)</sup> über. Ersteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das aus demselben entstandene und in bekannter Weise isolirte *Monoäthyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5)$ , bildet ein gelbliches, bei 276° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes Oel. Aus seiner Lösung in Aether fällt Salzsäuregas ein weißes, schmieriges und sehr hygroskopisches *Chlorhydrat*,  $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5) \cdot 2HCl$ , welches im Vacuum über Kalk fest wird. *Monoäthylchrysoidin*,  $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5)$ , wird durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aethyl-m-phenylendiamin und Aussalzen in Form seines *Chlorhydrats* gewonnen. Letzteres bildet nach dem Lösen, abermaligen Aussalzen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer. Es liefert mit Wasser und Alkohol orangefarbige Lösungen. Das *Chloroplatinat*,  $[C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5) \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , resultirt aus wässriger oder alkoholischer Lösung als ziegelrother, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Aethylchrysoidin färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle etwas röthlicher als gewöhnliches Chrysoidin. Die freie Base liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Erhitzt man

<sup>1)</sup> Vgl. Weller, JB. f. 1883, 704.



kurze Zeit und schwach Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (9 g) mit Aethyl-m-phenylendiaminchlorhydrat (10 g) und etwas essigsaurem Natrium, so entsteht *Aethylphenylenblau*, welches durch Kochsalz niedergeschlagen werden kann. Bei längerem Erhitzen der Lösung geht der Farbstoff durch Violett in Roth über. Eine Lösung von 2 Mol. salzsaurem *Aethyl-m-phenylendiamin* und 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium, mit etwas essigsaurem Natrium versetzt, giebt durch Aussalzen einen dem Manchesterbraun analogen Farbstoff. — *Monomethyl-m-mononitroanilin*,  $C_6H_4(NO_2)NH(CH_3)$ , wurde durch mehrstündiges Erhitzen von m-Nitranilin (30 g) mit Jodmethyl (31 g) und Aetznatron (8,7 g) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler dargestellt. Nach Verjagen des Alkohols wäscht man das Product mit Wasser und fällt durch Natriumnitrit *Monomethyl-m-mononitrophenylnitrosoamin*,  $C_6H_4(NO_2)N(NO)(CH_3)$ , aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung aus. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und erscheint daraus in gelben, bei 68 bis 70° schmelzenden Krystallen. Durch Erhitzen der Nitrosoverbindung mit Salzsäure wurde das Chlorhydrat des Methyl-m-nitroanilins gebildet. Die daraus abgeschiedene freie Base löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet rothgelbe, bei 65 bis 66° schmelzende Nadeln. Das aus ihr durch Reduction hervorgehende *Monomethyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)NH(CH_3)$ , ist ein gelbliches, bei 265 bis 270° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft rasch braun werdendes und verharzendes Oel. Es verhält sich sonst der entsprechenden Aethylverbindung völlig analog. *Monomethylchrysoïdin*,  $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)NH(CH_3)$ , erhält man in ganz analoger Weise wie das Aethylchrysoïdin. Die aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak abgeschiedene freie Base stellt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rothgelbe Flocken vor, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Auf Seide und Baumwolle liefert sie ähnliche Nüancen wie Aethylchrysoïdin. — *Monoäthyl - m - mononitro - p - toluidin*,  $C_6H_3[CH_3]_4[NO_2]N_1H(C_2H_5)$ , wurde aus Monoäthyl-p-toluidin, welches nach der Reinigung durch Ueberführen in die Nitrosoverbindung und Zerlegen der letzteren bei 217° (uncorrigirt) siedete,

durch Lösen in 20 Thln. Schwefelsäure und Nitriren erhalten. Es bildete nach der Reingewinnung lange, flache, rothe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 47 bis 48°. Das daraus hervorgehende *Monoäthyl-m-toluylendiamin*,  $C_6H_3[CH_3[4], NH_2[3], N_{[1]}H(C_2H_5)]$ , ist eine gelbliche, bei 280 bis 283° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* ist äußerst hygroskopisch, daher schwer zu reinigen. Die Base giebt alle charakteristischen Reactionen der m-Diamine. — *Diäthyl-m-nitroanilin*,  $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$ , wurde sowohl durch Aethyliren von m-Nitranilin als durch Nitriren von Diäthylanilin dargestellt. Im ersteren Falle erhitzt man acht Stunden lang 20 g m-Nitranilin mit 46 g Jodäthyl und 12 g Aetznatron in alkoholischer Lösung im Wasserbade, verjagt den Alkohol, wäscht mit Wasser aus, löst in Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Zur Reinigung der *tertiären* Base wurde die Fällung mit Acetanhydrid behandelt, sodann mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Diäthyl-m-nitranilin bildete ein gelbes, seither nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel. Der Destillationsrückstand lieferte durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol *m-Monitromonoäthylacetanilid*,  $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5, C_2H_5O)$ , in hellgelben, bei 88 bis 89° schmelzenden Krystallen, welche durch Verseifen Mononitroäthylanilin ergaben. Als Diäthylanilin in der gleichen Weise, wie oben beim Monoäthylanilin angegeben, nitriert wurde, fiel beim Eintragen der Reactionsflüssigkeit in Wasser ein gelber krystallinischer Niederschlag von *p-Mononitrodiäthylanilin*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 77°) aus. Die Mutterlaugen enthielten obiges *m-Mononitrodiäthylanilin* (Diäthyl-m-nitranilin) neben einem Reste der p-Verbindung. Die Nitrirung verläuft in jeder Beziehung so, wie Groll<sup>2)</sup> angegeben hatte. Das *Diäthyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$ , welches nach bekannter Methode aus der vorigen Verbindung erhalten wurde, ist ein gelbliches, gegen 270 bis 275° (uncorrigirt) siedendes Oel. Das *Chlorhydrat*,  $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$ , bildet weisse, leicht in Wasser lösliche Blättchen. Es giebt mit salpêtriger Säure Diazo-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 756. — <sup>2)</sup> Dieser JB. Seite 827 f.

benzolchlorid und Nitrosodimethylanilin die Reactionen der *m*-Diamine.

W. Städel<sup>1)</sup> berichtete über Entalkylierung *tertiärer aromatischer Amine*. — *Phenacylbromid*<sup>2)</sup>,  $C_6H_5COCH_2Br$ , erzeugt aus *Dimethylanilinbromhydrat* schon bei  $150^\circ$  langsam und in sehr unvollständiger Weise *Monomethylanilinbromhydrat* und *Trimethylphenylammoniumbromid*, indess *salzsaures Dimethylanilin* bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Während ferner Acetylchlorid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich<sup>3)</sup> nicht einwirkt, reagirt *Acetylbromid* mit diesen unter gleichen Verhältnissen heftig und unter starker Wärmeentbindung. — Werden 2 Thle. reines Dimethylanilin rasch mit 1 Thl. reinem Bromacetyl bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, so erhitzt sich die Masse bisweilen auf  $70^\circ$ . Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet und beim Erkalten findet sich eine Krystallmasse. Diese löst sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Aus ersterer Lösung resultirt beim Verdunsten Trimethylphenylammoniumbromid, aus letzterer *Methylacetanilid*<sup>4)</sup>,  $C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$  (Schmelzpunkt  $101^\circ$ ). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung  $2[C_6H_5N(CH_3)_2] + C_2H_3OBr = C_6H_5N(CH_3)_3Br + C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$ . — Auch beim Vermischen von 2 Mol. *Dimethyl-m-chloranilin* mit 1 Mol. Acetylbromid trat starke Erwärmung ein. Es wurde schliesslich noch auf  $70^\circ$  erhitzt. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Masse löste sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Erstere Lösung enthielt *Trimethyl-m-chlorphenylammoniumbromid*, welches beim Verdunsten in schönen, säulenförmigen Krystallen resultirte. Die Aetherlösung ergab beim Verdunsten eine grösstentheils oberhalb  $245^\circ$  destillirende Flüssigkeit. Das Destillat erstarrte leicht zu schönen, tafelförmigen Krystallen von *Methylacet-m-chloranilid*,  $C_6H_4ClN(CH_3)C_2H_3O$ . Die aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirte Verbindung schmolz bei  $92,5^\circ$ . Die Reaction war nach der Gleichung  $2[C_6H_4ClN(CH_3)_2] + C_2H_3OBr$

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1947. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, 982. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1874, 729. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1874, 730.

$= \text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}(\text{CH}_3)_3\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  verlaufen. — Analog dem Dimethylanilin verhielt sich *Diäthylanilin* gegen Acetylbromid. Auch die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in obiger Weise. Es resultirten *Triäthylphenylammoniumbromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ , und *Aethylacetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  <sup>1)</sup>, nach der Gleichung  $2[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] + \text{C}_2\text{H}_5\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

P. Bössneck <sup>2)</sup> studirte die Condensation *tertiärer aromatischer Amine* mit *Chloralhydrat*. — Der von Demselben <sup>3)</sup> früher durch Condensation von Chloralhydrat mit *Dimethylanilin* in Gegenwart von Chlorzink und Zerlegen des so entstandenen Dimethylamidophenyloräthans mit Alkalien in der Hitze erhaltene Körper ist thatsächlich Dimethylamidobenzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Und zwar ist er das p-Derivat, weil er durch Condensation mit Dimethylanilin Hexamethylparaleukanilin <sup>4)</sup> (Hexamethyltriamidotriphenylmethan), d. i. die Leukobase des Methylvioletts, liefert. Zur Ausführung dieser Synthese kann man den *p-Dimethylamidobenzaldehyd* mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 170° erhitzen, nach dem Erkalten das Chlorzink durch Wasser und das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf entfernen. Besser ist es, in das Gemisch von Dimethylanilin und p-Dimethylamidobenzaldehyd trockene Salzsäure bis zur Sättigung einzuleiten, ohne dabei abzukühlen, und darauf etwa eine Stunde im kochenden Wasserbade zu behandeln. Sodann wird verdünnt, schwach alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf verjagt. Die rückständige feste Masse liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 172 bis 173°). — Während die Spaltung des *Dimethylamidophenyloräthans* mit wässriger Kalilauge schlechte Ausbeuten an p-Dimethylamidobenzaldehyd lieferte, ergaben sich glatte Resultate beim Arbeiten mit berechneten Mengen alkoholischer Kalilösung. Es genügt, später den Alkohol zu verjagen, um den

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 708. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 365. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1295. —

<sup>4)</sup> Vgl. daselbst Seite 927 f.

Aldehyd ziemlich rein zu erhalten. — Wie das Dimethylanilin liefert auch das *Diäthylanilin* mit Chloralhydrat und Chlorzink je nach der Reactionstemperatur verschiedenartige Condensationsproducte. Erhitzt man 20 Thle. Chloralhydrat, 50 Thle. Diäthylanilin und 10 Thle. Chlorzink auf  $100^{\circ}$ , so wird die Masse rasch blaugrün und nach etwa fünf Stunden zähe. Wird jetzt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, so hinterbleibt die Verbindung  $[(C_2H_5)_2NC_6H_4-]_3\equiv C-CH=[-C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$  als rein weiße Masse vom Schmelzpunkt  $158^{\circ}$ . Der Körper ist etwas leichter in Alkohol löslich als das analoge Methylderivat<sup>1)</sup>, welches aus Chloralhydrat und Dimethylanilin entsteht. Wie dieses giebt jener bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. Der ätherische Auszug des Rohproductes ergab nichts Krystallisirendes. Läßt man 20 g Chloralhydrat mit 60 g Diäthylanilin und 10 g Chlorzink etwa zwei Tage bei  $40^{\circ}$  stehen, löst in Salzsäure, versetzt mit Ammoniaküberschuß, schüttelt mit Aether aus, verjagt aus dessen Verdunstungsrückstände das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf, löst das Rückständige in starker Salzsäure und läßt stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen *salzsaures Diäthylamidophenyloxytrichloräthan*,  $CCl_3CH(OH)C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ , in deutlich ausgebildeten Würfeln ab. Die freie Base — das *Diäthylamidophenyloxytrichloräthan* —, welche aus dem Chlorhydrate durch Alkali abgeschieden wurde, liefs sich nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als gelbes Oel. Die Base wird durch Alkalien in der Hitze in Chloroform und *p*-*Diäthylamidobenzaldehyd*,  $C_6H_4(COH)N(C_2H_5)_2$ , gespalten. Dieser ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in Wasser löslich, aus welchem letzteren er in Nadeln vom Schmelzpunkt  $41^{\circ}$  krystallisirt. — Die bezeichnete Methode scheint ein einfaches Verfahren abzugeben, um von tertiären aromatischen Aminen und von Chloralhydrat aus zu *p*-substituirt aromatischen Aldehyden zu gelangen.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 453; f. 1885, 1295.

A. Claus und H. Hirzel<sup>1)</sup> haben die Vermuthung von Claus und Howitz<sup>2)</sup>, daß bei Einwirkung von Kalilauge auf *quaternäre, vom Anilin abstammende gemischte Alkylammoniumjodide* stets die kohlenstoffreichsten Alkylreste abgespalten würden, für die Methyl und Aethyl neben Propyl enthaltende Ammoniumbase bestätigt gefunden. Es ergab sich auch hier<sup>2)</sup>, daß es bei der Darstellung des *Methyläthylpropylaniliniumjodids* gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die drei Alkylreste in das Anilin einführt. Das Additionsproduct von Jodmethyl mit *Aethylpropylanilin*, dasjenige von Jodäthyl mit *Methylpropylanilin* und Jodpropyl mit *Methyläthylanilin* sind unter einander identisch. — Zur Darstellung von *Methylpropylanilin*,  $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7)$ , wurde Methylanilin etwa acht Stunden hindurch mit Jodpropyl auf dem Wasserbade erhitzt, das krystallinisch erstarrende Product in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und darauf die abgezogene wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht. Die rectificirte ölige Base siedet bei  $212^\circ$  (uncorr.). Sie gleicht in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen völlig dem Anilin. Das *Chlorhydrat*,  $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) \cdot HCl$ , erhält man durch Verdampfen der salzsauren Lösung der Base, wiederholtes Zusetzen von Wasser und Verdampfen in krystallinischer Form. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei  $106^\circ$  (uncorr.), wenn es ganz trocken ist. Um *Methylpropylanilinäthyljodid*,  $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) \cdot C_2H_5J$ , zu erhalten, erhitzt man die vorige Base acht Stunden mit Jodäthyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und wäscht mit Aether. Das zähe, honigdicke Product löste sich leicht in Wasser und war nicht zum Erstarren zu bringen. Beim einstündigen Kochen desselben mit starker Kalilauge entstehen Methylanilin vom Siedepunkt  $202$  bis  $205^\circ$ <sup>3)</sup>, Jodkalium und Propylalkohol. Ersteres wurde noch durch die Ueberführung in *Dimethyläthylaniliniumjodid* (*Methyläthylanilinmethyljodid*)<sup>3)</sup> näher charakterisirt. — Um *Aethylpropylanilin*,  $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7)$ , zu erhalten, kann man *Propylanilin*<sup>4)</sup> mit Aethylbromid oder *Aethylanilin* mit Propylbromid behandeln. Die letztere Operation geht

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2785. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 685 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 686. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 700.

schneller vor sich und verlangt nur mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade, während die erstere mehrere Tage erfordert. Das resultierende *bromwasserstoffsäure Aethylpropylanilin*,  $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7) \cdot HBr$ , ist krystallisirt. Man schüttelt seine wässerige Lösung mit Aether aus und zersetzt die abgezogene wässerige Flüssigkeit mit Aetzkali. Das *Aethylpropylanilin* ist ein hellgelbes, bei  $216^\circ$  (uncorr.) siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat* krystallisirt, wie das des Methylpropylanilins, nur in Abwesenheit freier Salzsäure und wird wie dieses erhalten. Es schmilzt bei  $131^\circ$  (uncorr.). Die Addition von Jodmethyl an Aethylpropylanilin erfolgt leicht. Das entstehende *Aethylpropylanilinmethyljodid*,  $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7) \cdot CH_3J$ , bildet einen nicht krystallisirenden Syrup von den Eigenschaften des Methylpropylanilinäthyljodids. Durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erfolgte vollständige Zersetzung unter Erzeugung von Methyläthylanilin. — Um *Methyläthylanilinpropyljodid*,  $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5) \cdot C_3H_7J$ , zu gewinnen, muß Methyläthylanilin<sup>1)</sup>, dessen *Chlorhydrat* in analoger Weise wie die Methyl- und Aethylpropylanilinchlorhydrate (siehe oben) sich krystallisirt erhalten läßt und dann eine bei  $114^\circ$  (uncorr.) schmelzende, sehr hygroskopische Masse vorstellt, mit Propyljodid acht Stunden lang auf  $145$  bis  $150^\circ$  erhitzt werden. Das resultierende *Methyläthylanilinpropyljodid* ist dickflüssig, in Wasser löslich, nicht krystallisirbar und identisch mit den beiden zuvor beschriebenen quaternären Ammoniumjodiden. Der Körper zersetzt sich schon in wässriger Lösung beim Durchschütteln mit Aether in Propylalkohol und jodwasserstoffsäures Methyläthylanilin. Ferner erfolgt diese Umsetzung auch beim Verdampfen der wässerigen Lösung für sich, also in Abwesenheit von Kalilauge.

K. H. Mertens<sup>2)</sup> berichtete über die Nitrirung von *Mono-* und *Dimethylanilin* mit verdünnter Salpetersäure. Er erhielt dabei mehrere Verbindungen, von welchen einige beim Kochen mit rauchender Salpetersäure *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmethylnitroamin*<sup>3)</sup>), andere aber *Trinitromonomethylanilin*

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 686. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2123. — <sup>3)</sup> Vgl. bei Mertens, Ber. 1877, 995 (in den JB. nicht übergegangen); ferner JB. f. 1883, 704 (Rom-burgh).



(*Dinitrophenylmethylnitroamin*) lieferten. — Wird Dimethylanilin (500 g) in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von roher Salpetersäure (6 Liter) und Wasser (6 Liter) langsam und unter dauern- dem Kühlen eingetragen, so geht die Farbe schliesslich in Dunkel- braun und dann unter Trübung der Lösung plötzlich in Orange- gelb über. Der nach einigen Stunden abfiltrirte gelbe Krystall- brei liefert durch Waschen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das ( $\alpha$ -) *Dinitrodime- thanilin*,  $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$  <sup>1)</sup>, vom Schmelzpunkte 87° in einer Ausbeute von 116 Proc. des an- gewandten Dimethylanilins. Der Körper bildet grosse, schwefel- gelbe Nadeln mit bläulichem Reflex oder durchscheinende Pris- men, je nachdem er aus Alkohol oder Benzol krystallisirt wird. Er löst sich leicht in Salzsäure, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Alkohol, schwer in kochendem Wasser und Aether. Die Vermuthung von Lippmann und Fleissner <sup>2)</sup>, dass in der frühe- ren Abhandlung von Mertens <sup>3)</sup> die Angabe des Schmelzpunktes zu 87° auf einem Druckfehler beruhe und in 78° zu berichtigen sei, ist nach Demselben unbegründet. Beim Erhitzen des Dinitro- körpers mit 10proc. Kalilauge entstehen glatt Dimethylamin und das Dinitrophenol ( $OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ ) vom Schmelzpunkte 114°, resp. dessen Kaliumsalz. Das Dinitrodime- thanilin hat da- nach die Constitution  $C_6H_3(NO_2)_2N_{[1]}(CH_3)_2$ . Beim Kochen desselben mit rauchender Salpetersäure entsteht nur das bei 127° schmelzende Tetranitromonomethylanilin <sup>4)</sup>. Das Dinitrodime- thanilin löst sich leicht in Salzsäure, scheidet sich aber beim Ein- dampfen der Lösung oder auf Wasserzusatz wieder aus. Leitet man bei niedriger Temperatur trockenes Salzsäuregas über Di- nitrodime- thanilin, so findet eine der Formel  $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$  des *Chlorhydrates* entsprechende Gewichtszunahme statt. Das Product bildet eine bläsiggelbe, krümlige Masse, die beim Liegen an der Luft in wenigen Tagen, bei etwa 70° unter stür- mischer Gasentwicklung alle Salzsäure abgibt und die unver-

---

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung <sup>3)</sup> auf voriger Seite. — <sup>2)</sup> Vgl. Deren JB. f. 1885, 870 citirte Abhandlung. — <sup>3)</sup> Ber. 1877, 995 (in den JB. nicht über- gegangen). — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 704.

änderte Base hinterläßt. Aus der salzsauren Lösung der letzteren fällt Platinchlorid einen schweren, körnigen Niederschlag oder groÙe, braunrothe, durchsichtige Pyramiden des *Chloroplatinats*,  $(C_6H_5N_3O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Letzteres wird durch Wasser und Alkohol, sowie durch Erhitzen auf über  $80^\circ$  zersetzt. Es läßt sich aus einer Lösung von Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisiren. — Wird Dimethylanilin zu rasch oder ohne genügend abzukühlen in verdünnte Salpetersäure eingetragen, so tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein und es resultirt eine schwarzbraune, halbfeste Masse. Beim Auskochen der letzteren mit Alkohol hinterbleiben bis zu 15 Proc. des angewandten Dimethylanilins an hellorange gefärbtem Pulver. Durch Krystallisiren des letzteren aus kochendem Phenol resultirt ein *Isodinitrodimethylanilin*,  $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$ , in schönen, glänzenden, goldbraunen Blättchen, welche sich über  $250^\circ$  schwarz färben und bei  $272^\circ$  vollständig zersetzen. Wird diese Verbindung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht nur *Trinitromonomethylanilin* (*Dinitrophenylmethylnitroamin*),  $C_6H_3(NO_2)_2N(NO_2, CH_3)$ , welches aus der heißen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in gelben, durchsichtigen Blättern gefällt wird. Es löst sich in Phenol und Anilin, und explodirt oberhalb  $220^\circ$ . — Das durch Nitrirung des Dimethylanilins mit verdünnter Salpetersäure resultirende Rohproduct giebt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Tetra- und Trinitromonomethylanilin. Diese lassen sich durch Toluol oder heißen Alkohol von einander trennen, in welchen Flüssigkeiten das Trinitroderivat unlöslich ist. Diese Verbindung wird nur von sehr starker Kalilauge angegriffen, wobei Methylamin entsteht, sowie salpetrige Säure, Salpetersäure und wahrscheinlich Dinitrophenol. Bei gleicher Behandlung verhält sich das Tetranitromonomethylanilin analog; es liefert Pikrinsäure. Wird das Trinitromonomethylanilin mit wenig Phenol, Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin oder Nitrobenzol gekocht, so entsteht *Tetranitrodimethylazobenzol*,  $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3) - (CH_3)NC_6H_3(NO_2)_2$ . Wendet man, was am zweckmäÙigsten ist, Phenol an, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Durch Auskochen derselben mit Alko-

hol und einmaliges Umkrystallisiren aus Phenol resultirt der Körper in feuerrothen, feinen Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heißem Phenol löslich sind. Dieselben färben sich oberhalb 200° allmählich dunkler bis zur völligen Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird die Verbindung glatt in das Trinitromonomethylanilin verwandelt. Kochende Kalilauge, sowie Zinn und Salzsäure lassen den Azokörper unverändert. — Wird *Monomethylanilin* (10 g) mit einem Gemische von Salpetersäure (100 g) und Wasser (50 g) vorsichtig bis auf 60° erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün und dann plötzlich braun. Das in Alkohol vollständig lösliche, ölige, schwarze Reactionsproduct giebt durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wiederum das obige Trinitromonomethylanilin.

P. van Romburgh<sup>1)</sup> machte Mittheilungen über das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens<sup>2)</sup> — Der von Letzterem aus Seinem angeblichen *Dinitrophenylmethylnitroamin* mit Phenol erhaltene rothe Körper<sup>3)</sup> wäre nicht als *Tetranitrodimethylazobenzol*, sondern als *Tetranitrodimethylhydroazobenzol* zu bezeichnen, wenn man die von Mertens<sup>2)</sup> angegebene Formel  $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)-(CH_3)N(NO_2)_2C_6H_5$  dieses Productes als die richtige auffasst (siehe unten). — Wird *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmonomethylnitroamin*),  $C_6H_2(NO_2)_3[1, 4, 6]N_{[1]}(CH_3, NO_2)^3$ , mit Phenol gekocht und die rothbraune Lösung in Alkohol gegossen, so scheidet sich bei einigem Stehen *Trinitromonomethylanilin* (*Methylpikramid*),  $C_6H_2(NO_2)_3NH(CH_3)^4$ , aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 111° schmilzt. — Bei gleicher Behandlung liefert *Trinitrophenylmonoäthylnitroamin* (*Tetranitromonoäthylanilin*<sup>5)</sup> das *Trinitromonoäthylanilin* (*Aethylpikramid*) vom Schmelzpunkte 84°<sup>6)</sup>. Letzteres geht, wie seine *Homologen*, beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) vollständig und ohne Gasentwicklung in das Nitroamin über. — Der oben erwähnte rothe Körper von Mertens<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 240. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 704. — <sup>4)</sup> Daselbst S. 705. — <sup>5)</sup> Daselbst S. 704, 707. — <sup>6)</sup> Daselbst S. 706.

löst sich ebenfalls in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) ohne Entwicklung von Gasen oder rothen Dämpfen auf, indem er glatt und sofort in *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (*Trinitromonomethylanilin*, *Methylpikramid* <sup>1)</sup>) übergeht. — Derselbe stellte nach dem Verfahren von Michler und Pattinson <sup>2)</sup> durch Erhitzen von Dimethylanilin mit concentrirter Schwefelsäure *Tetramethylbenzidin* dar und behandelte dieses mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Körper resultirte, der sehr dem vermeintlichen *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens <sup>3)</sup> ähnelte. Beim Kochen dieses Productes mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 ergab sich das angebliche *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* von Mertens <sup>3)</sup>, und aus letzterem durch Kochen mit Phenol der auf gleiche Weise von Diesem aus Seinem Dinitrophenylmonomethylnitroamin gewonnene rothe Körper  $C_{14}H_{12}N_6O_8$ . Diese letztere Substanz kann im Schmelzröhrchen einige Secunden lang auf 290° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Kalte, rauchende Salpetersäure löst sie ohne Gasentwicklung auf und erzeugt glatt ein gelbes *Nitroamin*, welches bei 230 bis 231° explodirt. Entgegen den Angaben von Mertens <sup>3)</sup> wird jener rothe Körper durch Zinn und Salzsäure langsam angegriffen und gelöst. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bisweilen beim Erkalten weißse Krystalle aus. Auch das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* und das sogenannte *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (Mertens) werden nur schwer reducirt. Romburgh hält das Isodinitrodimethylanilin von Mertens, sowie die von Diesem beschriebenen Derivate jenes Körpers für Abkömmlinge des *Benzidins*. Das Isodinitrodimethylanilin wäre ein *Tetranitroderivat*,  $C_{16}H_{16}N_6O_8$ , des *Tetramethylbenzidins*, welches letztere bei dem Arbeitsmodus von Mertens durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure aus dem Dimethylanilin hervorgegangen sein würde. Das obige rothe Product aus dem sogenannten Dinitrophenylmonomethylnitroamin und Phenol wäre ein *Tetranitrodimethylbenzidin*,  $C_{14}H_{12}N_6O_8$ .

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 705. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 467. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 823.

R. Möhlau <sup>1)</sup> studirte die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf *p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat*. 200 g des letzteren wurden mit 1000 g der ersteren (spec. Gewicht 1,2) allmählich auf 100 bis 105° erhitzt, wobei die Farbe der Lösung nach und nach von Dunkelgelb in Rothgelb überging. Die Reaction beansprucht nach völliger Auflösung des Salzes etwa noch  $\frac{1}{4}$  Stunde und ist beendet, sobald eine Probe der Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Alkalilauge kein Nitrosodimethylanilin mehr abscheidet. Die nach 24stündigem Stehen des Reactionsproductes abgeschiedenen farblosen Krystalle erwiesen sich als *salzsaures p-Dichlor-p-phenylendiamin*. Aus ihrer wässerigen Lösung scheidet Ammoniak das freie *p-Dichlor-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(Cl)_{[2]}$ , ab, welches aus siedendem Wasser in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt diese Base *p-Dichlorchinon* (Schmelzpunkt 159°),  $C_6H_2Cl_2O_2$ ; in verdünnter salzsaurer Lösung führt Chlorkalk dieselbe in *Dichlorchinondichlordiimid*,  $C_6H_2Cl_2-[-NCl-NCl-]$ , über, welches aus Aether in farblosen, bei 134 bis 135° schmelzenden, theilweise schon früher sublimirenden Prismen krystallisirt. — Die Mutterlauge von den obigen Krystallen des salzsauren p-Dichlor-p-phenylendiamins schied beim Eintragen in 1500 g Natronlange vom spec. Gewicht 1,4 ein schweres, dunkles Oel ab, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen dieses Auszuges durch Verdunstenlassen des letzteren isolirt wurde. Das Oel zersetzt sich bei 130 bis 140° unter gewöhnlichem Drucke total, indem sich eine poröse Kohle und gelbliche, penetrant riechende Dämpfe erzeugen. Unter nur 4 mm Quecksilberdruck ging die Hauptmenge des Oeles bei 220° über, während der Rückstand sich vollständig zersetzte. Das Destillat ging nunmehr unter Luftdruck zum gröfseren Theile bei 257 bis 258° über und ein kleinerer Theil zwischen 260 und 270°. Der Rest zersetzte sich wiederum vollständig. Bei nochmaliger Rectification der Fraction vom Siedepunkt 257 bis 258° im Wasserstoffstrome entstand *Dimethyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}N_{[4]}(CH_3)_2$ .

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2010.

Um Spuren des letzteren in einer wässerigen Lösung nachzuweisen, kocht man diese in einem Reagensglase auf, welches durch ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Filterchen verschlossen ist. Namentlich beim Abkühlen färbt sich die Spitze des letzteren grün, wenn jene Base vorhanden ist. Aus letzterer liefs sich einerseits durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzochinon (Schmelzpunkt  $116^{\circ}$ ), andererseits nach bekannten Methoden <sup>1)</sup> das *Methylenblaujodid*,  $C_{16}H_{18}N_3SJ$ , gewinnen. Der Rückstand von der Destillation des Dimethyl-p-phenylendiamins gab bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Spuren von Chinon nur das p-Dichlorchinon vom Schmelzpunkt  $159^{\circ}$ . Als die verdünnte, salzsaure Lösung jenes Rückstandes mit Chlorzink versetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit Eisenchlorid oxydirt und mit Chlorzink gefällt wurde, resultirte ein *Dichlormethylenblau* und aus diesem mit Jodkalium ein *Dichlormethylenblaujodid*,  $C_{16}H_{16}N_3SCl_2J$ , welches aus heifsem Wasser in, dem gewöhnlichen Methylenblaujodid ähnlichen, bronceglänzenden Nadeln krystallisirte. Jene über  $258^{\circ}$  siedenden Antheile des Basengemisches enthielten demnach vorwiegend *Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin*,  $C_6H_2(Cl)_2(NH_2)_2N(CH_3)_2$ . Beim Uebergange in Dichlormethylenblau büfst je 1 Mol. dieser Base 1 At. Chlor ein. Dem Lenkokörper des Dichlormethylenblaus kommt wahrscheinlich die Constitution zu:  $NH=[-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-]$   
 $-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-]=S$ . — Salzsäure wirkt nach Vorstehendem gleichzeitig reducirend und chlorirend auf das p-Nitrosodimethylanilin ein, und zwar gemäß der Gleichung:  
 $(CH_3)_2NC_6H_4(NO) + 4HCl = (CH_3)_2NC_6H_4(NH_2) + H_2O + 4Cl$   
 $= (CH_3)_2NC_6H_2Cl_2(NH_2) + H_2O + 2HCl$ , indem Dimethyl-p-phenylendiamin und Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin entstehen. Letzteres geht partiell weiter in Di-p-chlor-p-phenylendiamin über.

A. Groll <sup>2)</sup> erhielt bei der Nitrirung von *Dimethylanilin* in Gegenwart von Schwefelsäure, entgegen den Angaben von Nöl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1819. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 198.

ting und Collin<sup>1)</sup>, neben dem *p*-Mononitrodimethylanilin stets auch das m-Derivat, und zwar dieses in überwiegender Menge. 200 g Dimethylanilin wurden unter starker Kühlung in 4000 g Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, und wurde danach ein abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° B. und 600 g Schwefelsäure von 66° B. tropfenweise hinzugefügt, derart, daß die Temperatur nicht über +5° stieg. Die nach 46 stündigem Stehen in Eiswasser (10 l) gegossene Flüssigkeit liefs das p-Nitrodimethylanilin ausfallen. Ein Rest an letzterem wurde durch vorsichtigen Zusatz von Sodapulver niedergeschlagen. Eine gröfsere Menge kohlensaures Natrium fällt sodann das *m*-Mononitrodimethylanilin,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$ , neben schwefelsaurem Natrium aus. Man erschöpft den Niederschlag mit heifsem Alkohol, aus dem das neue Nitroderivat in grofsen, rothen, bei 60 bis 61° schmelzenden und bei 280 bis 285° unter partieller Zersetzung destillirenden Prismen auskrystallisirt. Dasselbe liefert zwar auch ein *Chlorhydrat*, besitzt aber schwächere basische Eigenschaften als die entsprechende Aethylverbindung (siehe unten). 200 g Dimethylanilin lieferten 50 bis 60 g reines p- und 160 bis 170 g reines m-Nitrodimethylanilin. — Als mit *Diäthylanilin* in der vorstehend für das Dimethylanilin beschriebenen Weise verfahren wurde, entstand ebenfalls in überwiegender Menge *m*-Mononitrodiäthylanilin,  $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$ , neben *p*-Mononitrodiäthylanilin<sup>2)</sup>. Das letztere zeigte die von Lippmann und Fleissner<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften. Das m-Derivat wurde dem erhaltenen Gemische mit Glaubersalz durch Aether entzogen. Es bildete ein tief gelbes, bei 288 bis 290° siedendes, in Salzsäure mit röthlicher Farbe leicht lösliches, durch Wasser wieder theilweise fällbares Oel. Sein *Chloroplatinat* krystallisirt schwieriger als dasjenige des p-Derivates. — Durch vorsichtige Reduction des m-Nitrodimethylanilins mit Eisen und Salzsäure in der Hitze, Ausfällen des Eisens mit Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Destillation des getrockneten Verdunstungsrückstandes des letzteren im Wasserstoffstrome resultirte *m*-Monoamidodimethylanilin oder *Di*-

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 662. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 756.



*methyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ , als ein Oel vom spec. Gewicht 0,995 bei  $25^\circ$ , das unter 740 mm Barometerdruck bei  $268$  bis  $270^\circ$  übergang. Dasselbe färbte sich an der Luft rasch dunkel, erstarrte bei  $-15^\circ$  nicht, löste sich leicht in Salzsäure und ergab damit, wie mit Schwefelsäure, gut krystallisirende Salze, namentlich mit letzterer. Mit salpetriger Säure entsteht aus der Base ein dem Bismarckbraun sehr ähnlicher Farbstoff. Das mit Diazobenzolchlorid zu erhaltende *Dimethylchrysoïdin-chlorid* krystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln und färbt die thierische Faser etwas röther als Chrysoïdin. — In gleicher Weise wie die Methylverbindung verhält sich m-Nitrodiäthylanilin gegen nascirenden Wasserstoff. Das analog bereitete *m-Monoamidodiäthylanilin* resp. *Diäthyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$ , ist ein schwach gelbes, bei  $276$  bis  $278^\circ$  siedendes Oel, welches mit Salz- und Schwefelsäure krystallisirende Salze liefert und an der Luft schnell dunkel wird. Dasselbe reagirt ebenfalls mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid. — Aromatische Aldehyde wirken sehr heftig auf die beschriebenen m-Derivate ein.

E. Nölting<sup>1)</sup> bemerkt bezüglich der Mittheilung Groll's<sup>2)</sup> über das Auftreten von *m-Mononitrodimethylanilin* beim Nitriren des Dimethylanilins in Gegenwart von Schwefelsäure, daß Er und Collin<sup>3)</sup> bei Ihren früher angestellten Versuchen die Mutterlaugen von dem durch Wasserzusatz direct ausgefällten p-Mononitrodimethylanilin nicht weiter untersucht hätten. Die neuerdings angestellten Versuche Desselben bestätigten die Angaben Groll's über jenes m-Derivat, welches in reichlicher Menge auftrat.

W. Städel und H. Bauer<sup>4)</sup> haben die Methylierung des *m-Mononitroanilins* ausgeführt. Die über das dabei entstehende *m-Mononitrodimethylanilin* gemachten Beobachtungen stimmen mit denjenigen von Groll<sup>5)</sup> und Nölting<sup>6)</sup> vollkommen überein. Städel und Bauer machten für die Darstellung des m-Mono-

---

1) Ber. 1886, 545. — 2) Siehe die vorstehende Abhandlung. — 3) JB. f. 1884, 662. — 4) Ber. 1886, 1939. — 5) Dieser JB. S. 828. — 6) Siehe die vorige Abhandlung.

nitrodimethylanilins von Ihrer <sup>1)</sup> Erfahrung Gebrauch, daß bei Anwendung der *Bromhydrate* die *Alkylierung aromatischer Basen* bei erheblich niedrigerer Temperatur erfolgt, als mit den Chlorhydraten. Bromwasserstoffsaurer m-Nitranilin wurde einige Stunden mit Methylalkohol erhitzt, wobei leicht bromwasserstoffsaurer m-Nitrodimethylanilin und *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid* entstanden. Letzteres geht beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser, sowie Eindampfen der resultirenden Lösung, leicht in m-Nitrodimethylanilin über. Nebenher bilden sich dabei geringe Mengen von Trimethylamin und m-Nitrophenol. — Das bromwasserstoffsaurer m-Mononitroanilin,  $C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot HBr$  <sup>2)</sup>, ergiebt sich durch Lösen von fein vertheiltem m-Nitroanilin (1 Mol.) in kalter 45 procentiger Bromwasserstoffsäure (etwas mehr als 1 Mol.) und Erkaltenlassen der heiß gewordenen Flüssigkeit in großen, glänzenden, blätterigen Krystallen. Diese werden leicht von Wasser aufgenommen und in dieser Lösung beim Erhitzen theilweise zersetzt, indem sich m-Nitroanilin als grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet. — Behufs der Methylierung erhitzt man, sofern man vorwiegend m-Mononitrodimethylanilin erzeugen will, 1 Mol. jenes Salzes mit etwas mehr als 2 Mol. Methylalkohol auf 100°, nicht höher. Es entsteht unter diesen Verhältnissen nur wenig Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid. Will man zugleich größere Mengen des letzteren erhalten, so ist es am besten, m-Nitroanilinbromhydrat mit etwas mehr als 3 Mol. Methylalkohol etwa acht bis zehn Stunden im Wasserbade zu erhitzen. Die resultirende, farblose Krystallmasse liefert durch Erwärmen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure eine Lösung von m-Nitrodimethylanilin und einen Rückstand von reinem *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid*,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Br$ . Der letztere Körper löst sich nicht leicht in Wasser und erscheint aus solchem in schönen, farblosen Säulen. Kochendes Wasser zersetzt ihn nicht. Frisch gefälltes Chlorsilber führt denselben in heißer, wässriger Flüssigkeit rasch und vollständig in *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumchlorid*,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Cl$ ,

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 708. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 686.

über, welches sich beim Erkalten in schönen, dem Bromide sehr ähnelnden, farblosen, säulenförmigen Krystallen ausscheidet. Frisch gefälltes Silberoxyd und langsamer auch Bleioxyd liefern in Gegenwart von Wasser mit den beiden vorstehend genannten Körpern eine schwach gelbrothe, deutlich nach Trimethylamin riechende und stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Diese zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und giebt beim Kochen *m*-Nitrodimethylanilin. Die Isolirung des jedenfalls in der Lösung enthaltenen Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydrats gelang nicht. Die Flüssigkeit gab beim Eindunsten, in möglichst geringer Wärme und später über Aetzkali, neben Krystallen von *m*-Nitrodimethylanilin und einem, Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumcarbonat enthaltenden, dunkelrothen Syrup, sehr geringe Mengen in Wasser leicht löslicher, grüner Krystalle, die nicht untersucht werden konnten. Während des Einengens trat deutlicher Trimethylamin-geruch auf. Als eine aus dem Bromide der Ammoniumbase und der molekularen Menge kohlensauren Silbers dargestellte wässerige Lösung jenes Carbonats vorsichtig verdunstet wurde, traten im Wesentlichen die gleichen Erscheinungen auf; nur bildeten sich die grünen Krystalle nicht und der Geruch nach Trimethylamin war nur äußerst schwach. Die grünen Krystalle hielten Dieselben anfangs für das *m*-Nitrophenolsalz des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydrats (S. 832). Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auffassung untersuchten Sie, ob bei der Zersetzung des Ammoniumbromides mit Silberoxyd und Wasser auch *m*-Nitrophenol entsteht. Zu diesem Zwecke wurde die Reactionsflüssigkeit in einer Retorte stark eingedampft, das zur Entfernung des *m*-Nitrodimethylanilins wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Destillat mit Salzsäure neutralisirt und gleichfalls eingedampft. Dabei resultirte eine namhafte Menge des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumchlorids in Krystallen. Die Mutterlauge lieferte mit Platinchlorid zuerst in schön gelben Blättern das Chloroplatinat,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , des Ammoniumchlorids und das Filtrat von diesem Körper bei langsamem Verdunsten eine kleine Menge des Chloroplatinats des Trimethylamins. Der obige Destillationsrückstand der Lösung der Ammoniumbase gab nach dem Neutralisiren mit Salz-

säure an Aether *m*-Mononitrophenol (Schmelzpunkt 97 bis 98°) ab, während in der wässrigen Flüssigkeit das Chlorid der Ammoniumbase verblieb. — Das *m*-Mononitrodimethylanilin,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$ <sup>1)</sup>, wird leicht und glatt durch kurzes (zweistündiges) Erhitzen der wässrigen Lösung des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydrats auf 150° gebildet. Den Angaben Groll's<sup>1)</sup> über den Körper fügen Dieselben hinzu, daß er ziemlich leicht mit Wasserdampf flüchtig sei und aus Benzol oder besser aus Aether in prachtvollen, grossen, monoklinen Krystallen erscheine. Zufolge der krystallographischen Untersuchung von Seiten A. Keller's beträgt die Neigung der Klinodiagonale 59° 09' und ist  $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0,9123 : 1 : 0,6758$ . Die beobachteten Formen waren *A* und  $B = \infty P$ ,  $a = P$ ,  $o = 0 P$ ,  $b = \infty P$ ,  $b' = \infty P$  und  $a' = m P n$ . Die Krystalle waren lang säulenförmig nach *A* und unvollkommen spaltbar. Die gemessenen Winkel betrugen  $A : A = 103^\circ 48'$ ,  $A : a = 120^\circ 28'$  und  $a : a = 113^\circ 41' 30''$ . Den Schmelzpunkt des *m*-Nitrodimethylanilins fanden Dieselben zu 59 bis 60°. — Zinn und Salzsäure reduciren die Verbindung leicht zu *m*-Amidodimethylanilin,  $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ <sup>2)</sup>. Das Chlorzinndoppelsalz des letzteren ist leicht löslich. Das daraus erhaltene Chlorhydrat,  $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 \cdot HCl$ , bildet schöne prismatische Krystalle. Die freie Base erstarrt bei  $-20^\circ$  noch nicht und siedet bei 258°. Das aus ihr mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acetyl-*m*-amidodimethylanilin,  $C_6H_4(NHC_2H_3O)N(CH_3)_2$ , erscheint aus verdünntem Weingeist in sehr schönen, bei 87° schmelzenden Nadeln. — Vermischt man eine in der Kälte frisch bereitete wässrige Lösung von Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydrat mit der äquivalenten Menge *m*-Nitrophenol, so scheiden sich beim Stehen schöne, grosse, orangerothe Tafeln des *m*-Nitrophenolsalzes,  $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}(CH_3)_3 - O_{[3]}C_6H_4(NO_2)_{[1]} \cdot 3H_2O$ , des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydrats aus. Dieser Körper löst sich ziemlich leicht und unzersetzt in Wasser. Er schmilzt bei 62°. Die oben erwähnten grünen Krystalle konnten nicht die gleiche Substanz vorstellen.

<sup>1)</sup> Siehe Groll a. a. O. und Nölting a. a. O. — <sup>2)</sup> Siehe Groll a. a. O.

V. Merz und W. Weith <sup>1)</sup> haben ein *Dithio*- und ein *Dioxyderivat* des *Dimethylanilins* dargestellt. Die betreffenden Versuche reichen nach Angabe von V. Merz um etwa acht Jahre zurück. Sie wurden von Hanemann <sup>2)</sup> sowie Diesem und Hanhart <sup>3)</sup> vorgenommen und waren bis jetzt nur vorläufige Mittheilungen über dieselben erschienen. Chlorschwefel reagirt mit *Dimethylanilin* heftig unter Bildung einer dunklen Masse. Es ist daher angezeigt, mit Benzol oder besser mit Petroleumäther zu verdünnen. Chlorschwefel (1 Mol.) wurde in etwa 8 Vol. Petroleumäther gelöst und langsam einer in gleicher Weise bereiteten Lösung von Dimethylanilin (3 Mol.) hinzugefügt. Es entstand sofort ein flockiger, gelber Niederschlag, der sich in Folge der bei der Reaction frei werdenden Wärme theilweise wieder löste und beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirte. Die Fällung bestand hauptsächlich aus schwefelhaltiger Substanz und salzsaurem Dimethylanilin. Der getrocknete Körper wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkalilauge versetzt und erhitzt, um das Dimethylanilin zu verjagen. Der ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Er wurde mit etwas warmem Weingeist gewaschen und zweimal aus dem kochenden Lösungsmittel umkrystallisirt. Die resultirenden kleinen, gelben, stark glänzenden Nadeln schmolzen bei 118°. Die Ausbeute belief sich auf bis zu 50 Proc. vom Gewichte des Dimethylanilins. Der Körper war das *Dithiodimethylanilin*,  $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , <sup>4)</sup>. Er löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heißem Benzol, Alkohol, Petroleumäther und Aether, kaum in siedendem Wasser, leicht in concentrirten oder verdünnten Säuren. Das Dithiodimethylanilin hat nur schwach basischen Charakter. Das salzsaure Salz scheidet beim Digeriren mit Wasser viel Base ab. Die *Salze* krystallisiren nicht oder nur schwer. Das *Chlorhydrat*, *Nitrat* u. s. w. resultiren nur als amorphe, gummiartige, gefärbte Massen. Die Lösung der Base in salzsäurehaltigem, wässrigem Alkohol giebt mit Platinchlorid gelbe Flocken eines einfachen *Additionsproductes*,  $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ .

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1570. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 470. — <sup>3)</sup> Ber. 1879, 681. — <sup>4)</sup> JB. f. 1877, 470.

.  $\text{PtCl}_4$ . Concentrirte Salzsäure wirkt bei  $190^\circ$  kaum auf die Base ein. Bei etwa  $210$  bis  $220^\circ$  entsteht Chlormethyl, bei etwas höherer Temperatur auch Schwefelwasserstoff. Aus dem Reactionsproducte liefs sich *Thioanilin* nicht isoliren, obgleich sein wässriger Auszug mit Chlorwasser und Kaliumdichromat die Reactionen dieser Base gab. Mit überschüssigem Kupferpulver reagirt Dithiodimethylanilin sehr langsam bei  $200^\circ$ ; bei etwa  $230^\circ$  bildet sich reichlich Schwefelkupfer und Dimethylanilin neben geringen Mengen eines in Wasser nicht löslichen *Körpers*, der aus Weingeist in farblosen, an der Luft bald dunkel werdenden Blättchen erscheint und nicht näher untersucht wurde. — Wird die alkoholische Lösung des Dithiodimethylanilins mit concentrirtem Ammoniak und der berechneten Menge salpetersauren Silbers gelinde erwärmt, so fällt rasch aller Schwefel als Silberverbindung aus. Das Filtrat enthält *Dioxydimethylanilin*,  $\text{O}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ ,<sup>1)</sup> zu dessen Reingewinnung man eindampft, mit verdünnter Salzsäure aufnimmt, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak fällt. Der so resultirende, flockige, gelbgrüne Niederschlag wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen, feinen, schwach gelblichen, seideglänzenden Nadeln oder ausnahmsweise Blättchen schmelzen bei  $20,5^\circ$  und lösen sich schwer in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Alkalilaugen verändern den Körper wenig, Säuren lösen ihn leicht auf. Die basischen Eigenschaften sind deutlich ausgeprägt. Krystallisirte *Salze* liefsen sich aber nicht gewinnen. Das Dioxydimethylanilin wurde aus dem Dithiodimethylanilin auch durch Behandlung mit Eisenchlorid in warmer, concentrirter, salzsaurer Lösung erhalten. In Folge einer Nebenreaction entstand dabei aber auch Schwefelsäure. Ein Ueberschufs an Eisenchlorid und anhaltendes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst das Dioxydimethylanilin zu Chinon weiter oxydirt wird. Natriumamalgam führt in alkoholischer Flüssigkeit das Dioxydimethylanilin in eine in wässerigen Alkalilaugen lösliche *Substanz* über. — Als das *Dithiodimethylanilin* mit der berechneten Menge Zinn und mit

<sup>1)</sup> Ber 1879, 681.

concentrirter Salzsäure gelinde erwärmt wurde, trat etwas Schwefelwasserstoff und Dimethylanilin auf. Das Filtrat schied beim Erkalten ein farbloses, nicht erstarrendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Natronlauge leicht lösliches und auf Salzsäurezusatz wieder ausfallendes Oel ab. Die alkalische Auflösung setzte an der Luft wieder Dithiodimethylanilin ab. Sie enthielt ohne Zweifel *Dimethylamidothiophenol*,  $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Um letzteres zu isoliren, wurde von dem Producte der Reduction des Dithiodimethylanilins in einer Kohlensäureatmosphäre die überstehende salzsaure Flüssigkeit abgezogen und der Bodensatz mit ausgekochtem, kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen. Das sich so ergebende farblose Oel enthielt aber stets etwas Dithiodimethylanilin. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung ergab sich eine braunrothe, gelatinöse Fällung, die bei längerem Stehen in mennigrothe Blättchen überging. Diese bildeten die *Bleiverbindung*  $\text{PbS}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  des Dimethylamidothiophenols. Die Reduction des *Dithiodimethylanilins* mit Natriumamalgam, welche leicht erfolgt, liefert die nämlichen Resultate. Bei Luftzutritt in Gegenwart von etwas Essigsäure oxydirt sich die Bleiverbindung unter Rückbildung des Dithiodimethylanilins.

W. Schweitzer<sup>1)</sup> berichtete Näheres<sup>2)</sup> über *Aethyl-p-phenylendiamin*. Zur bequemen Darstellung von *p-Mononitroäthylanilin*<sup>3)</sup> erhitzt man p-Mononitroanilin (14 g) mit Bromäthyl (11 g) und Kali (6 g) in alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden auf 100 bis 110°, gießt in viel Wasser und krystallisirt das Niederfallende aus wenig Alkohol um. Die schönen, schwefelgelben Säulen des p-Nitroäthylanilins,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NHC}_2\text{H}_5$ , zeigten einen charakteristischen, blauvioletten Flächenschimmer und schmolzen bei 96°. Die Ausbeute war eine sehr gute. Das Nitroderivat wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete Zinndoppelsalz mit Kalilauge zerlegt und das Aethyl-p-phenylendiamin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{NHC}_2\text{H}_5$ , mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verjagen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 149. — <sup>2)</sup> Nölting und Collin, JB. f. 1884, 662. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1883, 704; f. 1884, 662.



des Lösungsmittels stellt man das *Chorhydrat* dar, welches das *Chloroplatinat*,  $C_6H_4(NH_2, NHC_2H_5) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , in kleinen, gelben Nadelchen lieferte. Das aus dem Chlorhydrate durch Destillation mit Kalilauge und Wasserdampf erhaltene freie Aethyl-p-phenylendiamin bildete ein hellgelbes, geruchloses Oel, welches sich sehr bald bräunte und dickflüssig, aber auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde, bei 261 bis 262° (746 mm Barometerstand, uncorr.) siedete und sich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, schwerer in Wasser löste. Wird die Base zusammen mit Phenolen oxydirt, so entstehen schöne *Indophenolfarbstoffe*. Mit gewöhnlichem *Phenol* entsteht ein *Farbstoff*, der ein dunkelblaues Pulver bildet und Seide im „gebrochenen“ Seifenbade schön dunkelblau färbt. Der mit  $\alpha$ -Naphthol erhaltene *Farbstoff* färbte Seide dunkelkornblumenblau, der mit  $\beta$ -Naphthol gewonnene röthlicher, der mit *Resorcin* resultirende schwarzblau.

A. Mandl<sup>1)</sup> stellte *Nitrosodipropylanilin* und dessen *Cyanhydrin* dar. — 50 g *Dipropylanilin*<sup>2)</sup> aus normalem Propylalkohol (Gährungspropylalkohol) wurden in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst, 400 ccm Wasser hinzugefügt und unter guter Abkühlung langsam 21,5 g salpetrigsaures Natrium eingetragen. Das unter fortgesetzter Kühlung durch Soda ölig abgeschiedene Nitrosodipropylanilin,  $C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2$ , erstarrte bald. Es bildete nach dem Waschen mit Wasser, Absaugen auf Thonplatten und Krystallisiren aus Ligroin smaragdgrüne, bei 42° schmelzende, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Krystalle. Beim Kochen mit verdünnten Alkalilaugen zerfällt der Körper in Nitrosophenol und Dipropylamin. Ueber die krystallographische Untersuchung dieses Körpers durch E. Palla wurde an anderer Stelle<sup>3)</sup> berichtet. Das aus einer salzsauren Lösung des Nitrosokörpers abgeschiedene *Chloroplatinat*,  $[C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein hellbrauner, krystallinischer Niederschlag, der sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren läßt. — Zur Darstellung des *Cyanhydrins* des

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 99. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 581. — <sup>3)</sup> Vgl. die folgende Abhandlung.

Nitrosodipropylanilins wurde letzteres (1 Mol.) in Weingeist gelöst, alkalifreies Cyankalium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung hinzugefügt, sodann einige Zeit gekocht, zur Trockne verdampft, in Weingeist gelöst, nochmals etwas Cyankalium hinzugesetzt und die Operation wiederholt. Der mit Wasser gewaschene Rückstand gab, nach Zusatz von Alkohol, bei langem Stehen Krystalle, die aus Weingeist umkrystallisirt wurden. E. Palla hat dieselben krystallographisch untersucht und darüber auch an anderer Stelle <sup>1)</sup> berichtet. Das *Cyanhydrin*,  $C_{25}H_{37}N_5O_2$ , schmilzt bei  $140^\circ$ , löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, mit rother Farbe in Salzsäure. Beim Verdampfen der letzteren Lösung tritt Zersetzung ein. Bei der Reduction des Cyanhydrins mit Zink und Salzsäure wird die Lösung sofort farblos und es entstehen Ameisensaures Ammonium und *Dipropylphenylendiamin*, gemäß der Gleichung  $C_{25}H_{37}N_5O_2 - 4H_2 = NH_4CHO_2 + 2[C_6H_4(NH_2)N(C_3H_7)_2]$ . Mandl legt hiernach dem Cyanhydrin die Constitution  $CHN = [-NO - C_6H_4N(C_3H_7)_2, -NOC_6H_4N(C_3H_7)_2]$  bei.

Nach E. Palla <sup>2)</sup> gehören die grünen Krystalle des *Nitrosodipropylanilins*,  $C_{12}H_{18}N_2O$ , von Mandl <sup>3)</sup> dem asymmetrischen Systeme an.  $a : b : c$  war  $= 0,5759 : 1 : 0,2767$ ;  $\alpha = 81^\circ 25'$ ;  $\beta = 85^\circ 16'$  und  $\gamma = 89^\circ 36'$ . Von Flächen wurden beobachtet:  $(100) \propto \bar{P}\infty$ ,  $(010)$  und  $(0\bar{1}0) \propto \check{P}\infty$ ,  $(110) \propto P'$ ,  $(1\bar{1}0)$  und  $(\bar{1}10) \propto 'P$ ,  $(10\bar{1}) \propto \bar{P}, \infty$ ,  $(101)$  und  $(\bar{1}0\bar{1}) \propto 'P\infty$ . Die gemessenen Winkel sind:  $(100):(101) = 67^\circ 57'$  und  $(100):(10\bar{1}) = 60^\circ 17'$ . Die Spaltbarkeit erwies sich vollkommen nach  $t$  (101). Die Spaltungsflächen fluoresciren schön stahlblau. — Das *Cyanhydrin* <sup>3)</sup> des Nitrosodipropylanilins erscheint nach Demselben <sup>4)</sup> in kleinen rubinrothen Krystallen des asymmetrischen Systems.  $a : b : c$  ist  $= 0,8068 : 1 : 1,9993$ ;  $\alpha = 96^\circ 27'$ ;  $\beta = 95^\circ 52'$  und  $\gamma = 81^\circ 28'$ . Von Flächen wurden beobachtet:  $(001) \propto OP$ ,  $(101) \propto 'P\infty$ ,

<sup>1)</sup> Vgl. die folgende Abhandlung. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 61; Monatsh. Chem. 7, 100. — <sup>3)</sup> Vgl. die vorstehende Abhandlung. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 62; Monatsh. Chem. 7, 102.

$(10\bar{1}), \bar{P}, \infty, (011), \check{P}', \infty$  und  $(01\bar{1}), 'P, \infty$ . Die Winkel waren:  $(001) : (101) = 63^\circ 52'$ ;  $(001) : (\bar{1}01) = 72^\circ 28'$ ;  $(001) : (0\bar{1}1) = 68^\circ 10'$ ;  $(011) : (01\bar{1}) = 52^\circ 45'$ ;  $(10\bar{1}) : (01\bar{1}) = 90^\circ 04'$  und  $(101) : (0\bar{1}1) = 72^\circ 45'$ .

M. Philip<sup>1)</sup> untersuchte die Einwirkung von *o-Toluidin* auf *Hydrochinon* und *Resorcin*. — Wenn man Hydrochinon, o-Toluidin und Chlorcalcium (gleiche Theile) etwa zehn Stunden auf 240 bis 250° erhitzt, von dem nahezu erkalteten Producte die obere Schicht abgießt und diese im Wasserstoffstrome destillirt, so geht zunächst o-Toluidin und Hydrochinon, und dann von etwa 350 bis 420° ein hellbraunes Oel über, während ziemlich viel Harz zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation, Lösen der bei 350 bis 360° übergehenden, langsam erstarrenden Antheile in warmem Benzol, Ausfällen dunkler Flocken und ölicher Theile durch Petroleumäther und freiwilliges Verdunstenlassen des Filtrates resultirten wenig gefärbte Krystalle. Letztere waren nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Petroleumäther ganz weiß und bildeten das *p-Oxyphenyl-o-tolylamin*,  $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$  (Ausbeute 40 Proc. der theoretischen). Diese Verbindung stellt weiße Blättchen oder flache Nadelchen vom Schmelzpunkt 90° vor. Sie destillirt im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 366 bis 368° (corrig.). Wasser löst in der Kälte fast nicht, in der Hitze schwer, während Alkohol, Aether und Eisessig schon in der Kälte leicht aufnehmen, ebenso wie warmes Benzol. Petroleumäther nimmt nur sehr wenig, verdünnte Alkalilauge leicht, heiße verdünnte Salzsäure mälsig leicht, die kalte oder concentrirte Säure dagegen nur schwer auf. Die alkalischen Lösungen werden rasch dunkel und geben bei längerem Stehen oder beim Erwärmen Geruch nach Isocyanitril und harzige Abscheidungen. In der farblosen Lösung des Oxyphenyltolylamins erzeugt wenig Salpetersäure eine braune bis braunrothe Färbung. Als Hydrochinon direct mit 3 bis 4 Thln. o-Toluidin etwa 14 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt wurde, bildeten sich über 30 Proc. der theoretischen Ausbeute an *p-Oxyphenyl-o-tolylamin*. Letzteres entsteht ferner schon beim ein-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 57.

fachen Kochen der beiden Körper am Rückflusskühler. Das *Chlorhydrat*,  $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ , fällt aus einer ätherischen Lösung des Oxyphenyltolylamins beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in verfilzten, feinen, schwach bläulichweißen Nadelchen aus. An feuchter Luft dissociirt das Salz schnell. *Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,  $N(CH_3, C_7H_7, C_6H_4OCH_3)$ , ergibt sich, wenn man p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit 2 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und wenig Methylalkohol drei Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. Das Rohproduct wurde mit verdünnter Alkalilauge geschüttelt, mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand in Benzol gelöst, durch Petroleumäther von dunklen Antheilen befreit, das Filtrat verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt, wobei das Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin bei 335 bis 336° (corr.) überging. Dasselbe bildete ein zähes, gelbliches, an der Luft rasch braun werdendes, in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht lösliches Oel, welches mit Benzotrichlorid und Chlorzink in gelinder Wärme einen grünen, in Alkohol löslichen *Farbstoff* lieferte. — *Formyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,  $N(CHO, C_7H_7, C_6H_4OH)$ , resultirt durch Kochen von p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisensäure und etwas ameisensaurem Natrium, Eingießen in viel Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren des ausfallenden, dunklen, bald erstarrenden Oeles aus verdünntem, warmem Alkohol in weißen, prismatischen, bei 136,5° schmelzenden Nadelchen. Diese werden schwer von heißem Wasser, mäfsig leicht von kaltem Benzol, leicht von kaltem Alkohol und Eisessig, sowie von warmem Benzol und Aether aufgenommen. — Wenn man das Oxyphenyltolylamin unter Rückfluß mit Acetanhydrid und etwas essigsaurem Natrium kocht, das braune, zähe Product nach Entfernung der überschüssigen Säure in warmem Benzol löst und so lange Petroleumäther hinzufügt, als noch dunkle Flocken ausfallen, so giebt das Filtrat gelbe Krystalle von *Diacetyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,  $N(C_2H_3O, C_7H_7, C_6H_4OC_2H_3O)$ . Die reine Verbindung krystallisirt in weißen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Petroleumäther. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,

$N(C_7H_5O)(C_7H_7)(C_6H_4OC_7H_5O)$ , entsteht durch etwa zweistündiges Erhitzen von Oxyphenyltolylamin mit Benzoylchlorid auf  $150^\circ$ . Die Abscheidung wurde ebenso wie beim Acetylderivat ausgeführt. Die Dibenzoylverbindung erscheint aus Alkohol in weissen Nadelchen, aus Benzol-Petroleumäther in wenig deutlichen Blättchen vom Schmelzpunkt  $171^\circ$ . Die Substanz löst sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in den heissen Flüssigkeiten, leicht in siedendem Benzol und Eisessig, kaum in Petroleumäther. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit 3 Thln. concentrirter Salzsäure auf  $240^\circ$  wird das p-Oxyphenyl-o-tolylamin in o-Toluidin und Hydrochinon gespalten, gemäfs der Gleichung  $NH(C_7H_7)C_6H_4OH + H_2O = NH_2C_7H_7 + C_6H_4(OH)_2$ . — Bei der Destillation des p-Oxyphenyl-o-tolylamins über Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht ohne Zweifel zunächst *Phenyl-o-tolylamin*<sup>1)</sup>, aus diesem aber *Hydroacridin*, welches theilweise in *Acridin* übergeht. — *Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$ , entsteht bei etwa elfstündigem Erhitzen von Hydrochinon (1 Mol.) mit o-Toluidin (etwas mehr als 2 Mol.) und Chlorcalcium (2 Mol.) auf 280 bis  $290^\circ$ . Nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Masse erhitzt, das Geschmolzene abgegossen, aus diesem das überschüssige Toluidin abdestillirt und der Rückstand aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. In der Mutterlauge vom Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) war p-Oxyphenyl-o-tolylamin enthalten. Das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet weisse, glänzende, bei  $135^\circ$  schmelzende und im Wasserstoffstrome bei etwa  $420^\circ$  unzersetzt siedende Blättchen. Es löst sich schwer in kaltem Eisessig, etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, leicht in den heissen Flüssigkeiten und in Benzol. Alkalien nehmen es nicht, verdünnte Säuren nur spurenweise auf. Die fast farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure zunächst tief violettblau, dann roth gefärbt. Wasser hebt diese Färbung auf. Bei der Darstellung des Di-o-tolyl-p-phenylendiamins kann der Zusatz von Chlorcalcium auch unterlassen wer-

<sup>1)</sup> Gräbe, JB. f. 1884, 676.

den. Wird dabei nur am Rückflusskühler gekocht, so ist die Ausbeute eine geringe. *Salzsaures Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_{20}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ , wird aus einer Lösung der Base in einer Mischung von Benzol und Aether durch trockenes Salzsäuregas in feinen Nadelchen oder als Krystallpulver gefällt. Es wird an feuchter Luft rasch blau und verliert Salzsäure. Wasser zerlegt es sofort in Säure und Base. — *Dimethyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$ , resultirt durch mehrstündiges Erhitzen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin mit der berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali, sowie etwas Methylalkohol bis über  $150^\circ$ . Das Product wurde mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und im Wasserstoffstrome destillirt. Die Base stellt ein gelbliches, im Wasserstoffstrome unzersetzt bei  $385$  bis  $386^\circ$  (corr.) destillirendes, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Mineralsäuren lösliches Oel vor. — *Diformyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(CHO, C_7H_7)]_2$ , wird durch einstündiges Kochen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin mit Ameisensäure, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus verdünntem, heißem Alkohol in feinen, weissen, bei  $165^\circ$  schmelzenden Nadelchen gewonnen. Es löst sich schwer in Alkohol und Benzol in der Kälte, leicht in der Hitze, ferner auch leicht in Eisessig. — *Diacetyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_7H_7, C_2H_3O)]_2$ , gewinnt man durch Erhitzen des Diamins mit Acetanhydrid, Lösen des Productes in Benzol, Ausfällen dunkler Massen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus verdünntem, heißem Alkohol. Das Diacetylderivat bildet feine, weisse, bei  $189^\circ$  schmelzende, schwer in kaltem Aether, Alkohol und Benzol, leicht in den heißen Flüssigkeiten lösliche Nadelchen. — *Dibenzoyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_7H_7)(C_7H_5O)]_2$ , ergiebt sich durch allmähliches Erhitzen des Diamins mit Benzoylchlorid auf  $160^\circ$ , so lange noch Salzsäure entweicht, Behandeln des Productes mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus heißem Eisessig in feinen, weissen, bei  $235^\circ$  schmelzenden, schwer selbst in heißem Alkohol und Aether, mässig leicht in Benzol, leichter in heißem Eisessig löslichen Nadelchen. — Um *Dinitrosodi-o-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_7H_7)(NO)]_2$ , zu erhalten, wird die Base in gut gekühlter Eisessiglösung mit der

berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium in concentrirter, wässeriger Lösung versetzt, mit Wasser gefällt und aus heißem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die resultirenden, bräunlich-gelben, oft sternförmig gruppirten, flachen, bei 140° schmelzenden Nadeln lösen sich schwer in kaltem, leicht dagegen in heißem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether. Die schön violette Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird rasch roth. — Derselbe hat ferner versucht, das *Phenyl-o-tolyl-p-phenylendiamin* darzustellen, indem Er p-Oxyphenyl-o-tolylamin (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.), Chlorcalcium (2 Mol.) und Chlorzink ( $\frac{1}{2}$  Mol.) 16 Stunden auf 210° erhitzte, die Masse mit verdünnter Salzsäure und Lauge auskochte, färbende Materien durch verdünnten, warmen Alkohol auszog und den Rückstand aus siedendem Eisessig krystallisirte. Es resultirte dabei nur *Diphenyl-p-phenylendiamin* (Schmelzpunkt 151°). — Philip studirte weiter noch die Einwirkung von o-Toluidin auf Resorcin. Als Resorcin mit o-Toluidin (2 Mol.) und Chlorcalcium neun Stunden auf 260 bis 280° erhitzt und das in der Wärme abgegossene ölige Reactionsproduct im Wasserstoffstrome destillirt wurde, ergab sich eine bei 355 bis 365° siedende, ölige Fraction, welche nach der Rectification bei 355 bis 360° überging. Zur Reinigung des Productes führte Er dieses in das gut krystallisirende Formylderivat über, reinigte letzteres sorgfältig, zerlegte es bei 120 bis 130° durch Salzsäure, zog das Product nach Wasserzusatz mit Aether aus und destillirte es im Wasserstoffstrome. Das so resultirende *m-Oxyphenyl-o-tolylamin*,  $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (Ausbeute 70 Proc. der theoretischen), ist ein zwischen 370 und 375° (corr.) siedendes, bräunliches, leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösliches Oel. Verdünnte Säuren nehmen es langsam in der Kälte, rasch in der Hitze auf. Auch verdünnte Laugen lösen es leicht. Concentrirte Laugen scheiden dann gelbe, glänzende Blätter ab. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich an der Luft. Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-o-tolylamin betrug etwa 70 Proc. der theoretischen. — *Formyl-m-oxyphenyl-o-tolylamin*,  $\text{N}(\text{CHO}, \text{C}_7\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$ , entsteht durch zwei- bis dreistündiges Kochen von m-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisen-



säure. Durch Eingießen in viel Wasser und wiederholtes Umkrystallisieren der Fällung aus heissem Alkohol resultirte die Substanz in fast farblosen, zusammengewachsenen Tafeln vom Schmelzpunkt  $169^{\circ}$ , die sich schwer in kaltem Eisessig, etwas leichter in Alkohol, Aether und Benzol, aber in allen diesen Flüssigkeiten leicht in der Hitze auflösten. Ein *Acetyl*- oder ein *Benzoylderivat* waren nicht rein zu gewinnen. — Bei der Destillation des m-Oxyphenyl-o-tolylamins mit und über Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre ergab sich viel *Acridin* neben wenig *Hydroacridin*. — Versuche zur Darstellung des *Di-o-tolyl-m-phenylendiamins* durch anhaltendes Erhitzen von Resorcin mit überschüssigem o-Toluidin, Chlorcalcium und etwas Chlorzink ergaben kein entscheidendes Resultat.

J. M. Gill<sup>1)</sup> stellte *Citronensäurederivate* des p-Toluidins dar. — *Citro-p-toluidid*,  $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$ , resultirt, wenn eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (3 Mol.) zehn Stunden auf  $140$  bis  $145^{\circ}$  erhitzt, das Product mit Ammoniak ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper schmilzt bei  $189^{\circ}$ , löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und erscheint aus letzterem in weissen, mikroskopischen seidenglänzenden Nadeln. Salzsäure oder Ammoniak lassen ihn beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  in geschlossenem Rohre unverändert. — Erhitzt man Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (2 Mol.) drei Stunden auf  $160$  bis  $170^{\circ}$ , so entsteht *Citro-p-ditoluid*,  $C_6H_5O_4 \equiv [-NHC_7H_7, =NC_7H_7]$ , welches aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, gelben, bei  $205^{\circ}$  schmelzenden, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslichen Krystallen erscheint. Wird die Verbindung mit der berechneten Menge Citronensäure (p-Toluidin? B.) auf  $140$  bis  $145^{\circ}$  erhitzt, so entsteht das obige *Citro-p-toluidid*. Salzsäure greift das *Citro-p-ditoluid* bei  $100^{\circ}$  nicht an. Ammoniak verwandelt es in ein Salz, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure die *Citro-p-ditoluidsäure*,  $C_6H_5O_4 \equiv [= (HNC_7H_7)_2, -OH]$ , als weissen Niederschlag fällt. Die Säure erscheint aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2352.

161°. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Das *Natriumsalz* ist schwer löslich. — Wird eine heisse concentrirte Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in Alkohol mit p-Toluidin (1 Mol.) versetzt, so scheiden sich beim Erkalten kurze, farblose, prismatische Krystalle aus. Diese liefern durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° *Citro-p-toluidsäure*,  $C_6H_5O_4 \equiv [=NC_7H_7, -OH]$ . Letztere schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 172,5°. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser erscheint sie in Aggregaten kleiner, weisser Krystalle. Das *Natriumsalz* ist leicht löslich.

A. Horwitz<sup>1)</sup> machte die *Melamine der Toluidine* zum Gegenstande einer Abhandlung. Das *normale o-Tritolylmelamin*,  $(CN)_3(NC_7H_7)_3$ , entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit überschüssigem o-Toluidin im geschlossenen Rohre auf 100°. Die Substanz ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Zur Darstellung der *Tolylcyanamide*,  $CNNHC_7H_7$ , wurden die entsprechenden Thioharnstoffe in alkalischer Lösung entschwefelt. *p-Tolylcyanamid* schmilzt bei 62°, *o-Tolylcyanamid* bei 64°. Werden diese beiden Körper destillirt, so erstarrt das Uebergegangene nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse von *Tritotylisomelamin*,  $(CNC_7H_7)_3(NH)_3$ . *p-Tritotylisomelamin* löst sich leicht in Salzsäure, nicht in Wasser und schmilzt bei 187°. Das *Platinsalz* krystallisirt in büschelförmig vereinten Nadeln. *o-Tritotylisomelamin* schmilzt bei 184° und löst sich in Säuren schwerer als die p-Verbindung. Bei längerem Kochen der Tritotylisomelamine mit concentrirter Salzsäure entstehen *Tritotylisocyanurate*,  $(CNC_7H_7)_3O_3$ , von welchen das *p-Derivat* bei 285°, die *o-Verbindung* bei 275° schmilzt. — Entschwefelt man *Monotolylthioharnstoff* in absolut-alkoholischer Lösung mit trockenem Quecksilberoxyd in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig, so resultirt das isomere *p-Tritolylmelamin* aus der Lösung direct in schönen, bei 163° schmelzenden Krystallen, während die Mutterlauge das bei 169° schmelzende *o-Tritolylmelamin* ergiebt. — Derselbe erhielt

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 822 (Ausz.)

durch Behandeln von salzsaurem Pseudocumidin mit Rhodanammonium den *Pseudomonocumylsulfoharnstoff*,  $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , welcher Nadeln vom Schmelzpunkt  $155^\circ$  bildet. Mit Schwefelkohlenstoff gab das Pseudocumidin *Pseudodicumylsulfoharnstoff*,  $\text{CS}[\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2$ , vom Schmelzpunkt  $151^\circ$ . Dieser giebt bei der Destillation mit 50 procentiger Phosphorsäurelösung *Pseudocumylsenföl*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NCS}$ , welches schöne, bei  $19$  bis  $20^\circ$  schmelzende und bei  $269^\circ$  siedende Krystalle vorstellt.

P. Böfsneck<sup>1)</sup> berichtete über *Acetyl-o-toluyldiamin* ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NHCOCH}_3 = 1 : 3 : 4$ ) und *Acetylazimidotoluol*. Wenn man *m-Mononitro-p-acettoluidid* in heißer Eisessiglösung mit Eisen reducirt, so ergiebt sich das Aethenyltoluylenamidin (Schmelzpunkt  $197$  bis  $198^\circ$ ) von Hobrecker<sup>2)</sup>. Wird dagegen der Nitrokörper mit Wasser erwärmt, Essigsäure in kleinen Mengen und Eisen im Ueberschusse hinzugegeben, so entsteht Acetyl-o-toluyldiamin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3_{[1]}\text{, NH}_2_{[3]}\text{, NHCOCH}_3_{[4]})$ . Die Gegenwart von etwas Alkohol befördert die Reduction. Letztere ist beendigt, sobald die gelbe Farbe der Nitroverbindung verschwunden ist und die Masse sich in verdünnter Essigsäure leicht löst. Zur Abscheidung des Acetyl-o-toluyldiamins verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Soda bis zur stark alkalischen Reaction, kocht längere Zeit, filtrirt, wäscht den Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser oder besser Weingeist nach und dampft die Filtrate ein. Die aus der erkalteten Flüssigkeit als strahligkrystallinische Masse ausgeschiedene Verbindung erscheint beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt  $130$  bis  $131^\circ$ . Sie wird beim Liegen an der Luft durch Oxydation gelblichbraun. Platinchlorid erzeugt unter Oxydation in der salzsauren Lösung eine intensive Rothfärbung. Die Base löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, ferner leicht in Benzol und Aether, sehr leicht in Alkohol. Bei der Destillation liefert sie Aethenyltoluylenamidin. Wird ihre Lösung in verdünnter Salzsäure mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so fällt augen-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1757. — <sup>2)</sup> Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.

blicklich *Acetylazimidotoluol*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]} = \underbrace{[-N_{[3]}-N(COCH_3)-N_{[4]}-]}$ ,

als weißer, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig völlig rein. Er ist völlig indifferent, löst sich weder in Alkalien noch in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Sein Krystallisationsvermögen ist ein sehr großes. Aus Alkohol oder Eisessig erscheint er in sehr langen farblosen Nadeln. Er siedet unzersetzt und schmilzt bei  $130,5^\circ$ . Mit Zinn und Salzsäure giebt die Verbindung o-Toluyldiamin ( $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ ). Behufs der Abspaltung des Acetyls kocht man das Acetylazimidotoluol mit Mineralsäuren. Wird die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Lösung verdunstet, so scheidet sich das *Sulfat*<sup>1)</sup> des Azimidotoluols in Krystallen aus. Das Salz ist sehr leicht veränderlich. Schon Wasser scheidet daraus die Base theilweise ab. Uebersättigt man mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und läßt den Auszug verdunsten, so resultirt das freie *Azimidotoluol*<sup>2)</sup>,  $C_6H_3(CH_3) = \underbrace{[-N-NH-N-]}$ , als leicht erstarrende

Masse. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $(C_7H_7N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , sofort in schönen, goldglänzenden Blättchen aus. Aus den beschriebenen Reactionen ergiebt sich nach Böfsneck eine einfache Methode zur Darstellung der *Azimidokörper*, und zwar in vorzüglichen Ausbeuten.

St.Niementowski<sup>3)</sup> veröffentlichte eine Arbeit über *Anhydroverbindungen*. Zur Entscheidung über die Constitution der letzteren liefs Er Säureanhydride auf o-Amidoanhydroverbindungen einwirken. Als Ausgangsmaterial diente das Dinitroacettoluid,  $C_6H_2[CH_3_{[1]}, (NH_2)_2_{[3 \text{ u. } 5]}, NHCOCH_3_{[4]}]$ , welches nach Beilstein und Kuhlberg's<sup>4)</sup> Angaben dargestellt wurde. Dabei erwies es sich als zweckmäfsig, nicht mehr als 25 g Acettoluid auf einmal zu nitriren und die Temperatur nicht über  $5^\circ$  steigen zu lassen. Die Ausbeute an reinem Producte beträgt alsdann bis zu 66 Proc. vom Acettoluid. Man wendet auf 1 Thl. des letzte-

<sup>1)</sup> Ladenburg, JB. f. 1876, 722 (*Amidoazotoluylen*). — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 721 (*Amidoazotoluylen*). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 715. — <sup>4)</sup> JB. f. 1872, 647.

ren 6 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 oder auch ein Gemisch von 4 Thln. jener Säure und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure an. Bei der Reduction des Dinitroderivats (1 Thl.) mit concentrirter Salzsäure (8 Thln.) und Zinn (3 Thln.) entstand *Diamidoacettoluid*,  $C_6H_2[CH_3[1], (NH_2)_2[3 \text{ u. } 5], NHCOCH_3[4]]$ , unter starker Selbsterhitzung der Masse. Nach einstündigem Kochen wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft und krystallisiren lassen. Das *salzsaure Salz*,  $C_9H_{13}N_3O \cdot HCl$ , des Diamidoacettoluids resultirte so in dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es löst sich nicht in Aether, Aceton und Benzol, dagegen in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Platinchlorid erzeugt eine dicke, schwarze Fällung. Die freie Base  $C_9H_{13}N_3O$  erscheint aus Alkohol in hübschen, perlmutterglänzenden, luftbeständigen Stäbchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton, nicht in Benzol und Aether. Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa  $250^\circ$  sich zu schwärzen und schmilzt bei  $262$  bis  $264^\circ$  unter Zersetzung. Durch dreistündiges Erhitzen der Base mit concentrirter Salzsäure auf  $200^\circ$  wird die Acetylgruppe nicht als Essigsäure abgespalten. Es entsteht vielmehr salzsaures *Amidoäthenyltoluylendiamin*. Heiße, verdünnte Salpetersäure führt das Diamidoacettoluid in einen kirschrothen *Farbstoff* über, welchen essigsaures Natrium in braunen, amorphen Flocken niederschlägt. Derselbe löst sich ebenso leicht in Säuren wie in Alkalien, ferner in Alkohol, nicht in Aether. Bei zu starker Einwirkung der Salpetersäure wird der rothe Farbstoff zerstört und es entsteht ein *Nitrokörper*, den Wasser in gelben Flocken niederschlägt. — Wird 1 Thl. des obigen Dinitroacettoluids mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure und 5 Thln. Zinn reducirt und dabei nach Aufhören der ersten heftigen Reaction [noch fünf Stunden gekocht, so entsteht *Aethenyltriamidotoluol*,  $C_6H_2 \equiv [-CH_3[1], -N[3]HC_2H_3N[4]-, -NH_2[5]]$  oder  $C_6H_2 \equiv [-CH_3[1], -N[3]C_2H_3N[4]H-, -NH_2[5]]$ . Das *Chlorhydrat* dieser Base scheidet sich aus der stark eingedampften Lösung

in anscheinend rhombischen Tafeln aus. Aus Alkohol erscheint dasselbe in weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Die freie Base (+ 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) erscheint aus siedendem Wasser in durchsichtigen, monoklinen Krystallen. Nach K. Haushofer ist  $a:b:c = 1,5813 : 1 : 0,8216$ ;  $\beta = 82^\circ 44'$ . An den kleinen, lebhaft glänzenden Krystallen wurden die Combinationsformen  $\infty P \infty (b)$ ,  $\infty P (p)$  und  $- P (o)$  beobachtet. Die Individuen waren meistens tafelförmig nach  $\infty P \infty$ . Nur selten zeigte sich eine Andeutung von  $\infty P \infty$ . Die Fundamentalwinkel waren  $p : o = 136^\circ 01'$ ;  $p : b = 147^\circ 29'$  und  $b : o = 124^\circ 32'$ . Die Krystalle schmelzen bei  $100^\circ$  unter Abgabe von 1 Mol. Krystallwasser und Hinterlassung des wasserfreien Aethenyltriamidotoluols,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Die Base ist in siedendem Wasser und Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Sie schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei  $100^\circ$ . Eisessig greift das Diamidoacettoluid selbst bei mehrstündigem Kochen damit nicht an. Dagegen löst sich das Diamidoacettoluid in Acetylchlorid unter starker Wärmeentwicklung. Nachdem noch vier Stunden im geschlossenen Rohre auf  $140^\circ$  erhitzt worden war, wurde der Ueberschuss des Chloracetyls abdestillirt und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart *Acetyläthenyltriamidotoluol*,  $\text{C}_8\text{H}_2 \equiv [-\text{CH}_3_{[1]}, -\text{N}_{[8]}\text{HC}_2\text{H}_3\text{N}_{[4]}-, -\text{N}_{[6]}\text{HCOCH}_3]$  oder  $\text{C}_8\text{H}_2 \equiv [-\text{CH}_3_{[1]}, -\text{N}_{[8]}\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_{[4]}-, -\text{N}_{[6]}\text{HCOCH}_3]$ , in kurzen, derben, zwischen  $130$  und  $150^\circ$  schmelzenden Nadeln. Nach dem Waschen derselben mit Aether und abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lag ihr Schmelzpunkt bei  $166^\circ$ . Besser gelingt die Darstellung des Körpers durch etwa fünf Minuten langes Kochen des Diamidoacettoluids mit Acetanhydrid. Die beim Erkalten zu einem Brei weisser Nadeln erstarrte Masse lieferte durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Benzol sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $166^\circ$ . Derselbe Körper bildete sich auch durch Behandlung des Aethenyltriamidotoluols mit Essigsäureanhydrid. Die Verbindung erreichte bei wochenlangem Trocknen bei einer  $110^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur keine Gewichtsconstanz. Bei  $130$  bis  $140^\circ$  trat eine tiefgehende Zer-

setzung ein. Wird die Substanz der trockenen Destillation unterworfen, so entwickeln sich erst nahezu bei Rothgluth gelbe Dämpfe, die sich zu einer glasigen, braunen Masse verdichten. Gleichzeitig tritt deutlicher Acetamidgeruch auf. Durch mehrstündiges Kochen des Acetyläthényltriamidotoluols mit concentrirter Salzsäure resultirt *salzsaures Aethényltriamidotoluol*. Die mehrfach erwähnte Substanz vom Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  ist eine Verbindung des *Acetyläthényltriamidotoluols* mit 1,5 Mol. Krystall-Eisessig. Die vorstehenden Thatsachen sprechen dafür, daß bei der Condensation eines acetylrten resp. benzoylrten o-Diamins zur Anhydrobase der Austritt des Wassers derart erfolgt, daß das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Ammoniakreste austritt. Das *Aethényltoluylendiamin* von Hobrecker<sup>1)</sup> hätte danach die Formel  $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}H - C_2H_3 = N_{[4]} -]$ , sowie das oben besprochene Acetyläthényltriamidotoluol die Formel  $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}H - C_2H_3 = N_{[4]} - , -N_{[5]}HCOCH_3]$ . Um zu erfahren, ob man vom Aethényltoluylendiamin aus zu dem obigen Aethényltriamidotoluol gelangen könne, wurde aus Mono-m-nitroacettoluid nach Hobrecker's<sup>1)</sup> Angaben das Aethényltoluylendiamin dargestellt, dieses unter Kühlung in 4 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 eingetragen, das Product in etwa 5 bis 10 Vol. kaltes Wasser eingegossen und sodann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Es schied sich dabei *Mononitroäthényltoluylendiamin*,  $C_9H_9N_3O_2$ , in harzigen Klumpen aus, welche letzteren durch Lösen in heißem Ammoniakwasser die reine Substanz ergaben. Diese erscheint aus heißem Wasser beim Erkalten in schönen, büschelig gruppirten, derben, farblosen Nadeln. Sie wird von der Mehrzahl der gebräuchlichen Lösungsmittel, namentlich in der Hitze, sehr leicht aufgenommen und schmilzt bei  $201$  bis  $202^{\circ}$ . Das Reductionsproduct des Körpers ließ sich nicht rein gewinnen. Auch die Reduction des *Dinitroacettoluids* mit alkoholischem Schwefelammonium ergab seither kein bestimmtes Resultat. Die Constitution des obigen Nitroäthényltoluylendiamins ist somit noch unbekannt.

<sup>1)</sup> Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.



L. M. Norton's <sup>1)</sup> Mittheilungen über die von R. L. Chase dargestellten und untersuchten (*Mono-* und *Di-*) *Aethyl-o-toluidine* sind auch in ein anderes Journal <sup>2)</sup> übergegangen.

Th. Curtius und G. Lederer <sup>3)</sup> haben durch Erhitzen von *Benzaldehyd* mit fein gepulvertem *Glycocol* (*Glycin*, *Amidoëssigsäure*) in beliebigen Verhältnissen auf 130° *Monobenzylamin*,  $C_6H_5CH_2NH_2$ , erhalten. Bei der Reaction fand eine regelmässige, lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Die Ausbeute an Benzylamin war beträchtlich. Als Nebenproducte entstanden ein Harz und geringe Mengen Methylamin. — Auch *Zimmtaldehyd*, *Salicylaldehyd* und *o-Mononitrobenzaldehyd* reagiren auf Glycocol unter Kohlensäureabspaltung. Die dabei entstehenden *Basen* gehen nicht mit Wasserdampf über, ausser etwas Methylamin. — *Paraldehyd* reagirt in der Siedehitze nicht auf Glycocol.

H. Amsel und A. W. Hofmann <sup>4)</sup> haben ein *amidirtes Benzylamin*,  $C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2$ , dargestellt. Verschiedene Versuche zur Darstellung des Körpers schlugen fehl. Als *Mononitrophenylessigsäureamid* in alkalischer Lösung mit Brom behandelt wurde, erstreckte sich die Einwirkung auch auf die Nitrogruppe und es ergab sich nicht der gewünschte Körper. Die gleiche Behandlung des *Monoamidophenylessigsäureamides* konnte ebenfalls nicht zum Ziele führen, da letzteres in Berührung mit Alkali rasch die freie Säure liefert. *m-Nitrobenzaldehyd* ergab mit Blausäure das entsprechende *Cyanhydrin*, doch liess sich aus letzterem durch Ammoniak nicht eine *Mononitrophenylamidoëssigsäure* gewinnen, so dass auch die Ueberführung der letzteren durch Kohlensäureabspaltung in ein Nitrobenzylamin nicht versucht werden konnte. Schliesslich führte eine schon von Strakosch <sup>5)</sup>, aber ohne Erfolg versuchte Methode zum Ziele. Es wurde zunächst durch dreistündiges Kochen von Benzylamin mit überschüssigem Eisessig das *Benzylacetamid*,  $C_6H_5CH_2NH(C_2H_3O)$ , dargestellt. Das Product siedete nach der Destillation oberhalb 300°, während Stra-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 886. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 8. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2462. —

<sup>4)</sup> Ber. 1886, 1284. — <sup>5)</sup> JB. f. 1873, 710.

kosch <sup>1)</sup> 275° und Rudolph <sup>2)</sup> 300° angegeben hatten. Die Verbindung schmolz bei 60 bis 61°. Strakosch hatte 36°, Rudolph 59° gefunden. Während ferner Ersterer die Substanz in Wasser unlöslich nannte, constatirten Dieselben, daß sie sich in Wasser löst und daraus umkrystallisiren läßt. Sie löst sich ferner leicht in Ligroïn, Alkohol und Aether. Trägt man den Körper allmählich in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so geht die Nitrirung leicht vor sich. Durch Eingießen in kaltes Wasser, Neutralisiren mit starker Ammoniaklösung und Erkaltenlassen ergiebt sich *Mononitrobenzylacetamid* <sup>3)</sup>,  $C_6H_4(NO_2)CH_2NH(C_2H_5O)$ , in schönen, fast weißen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser bei 125° schmelzen. Die Verbindung löst sich auch in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Bei der Oxydation derselben (1 g) durch allmähliches Eintragen in eine Lösung von Kaliumdichromat (2,5 g) in Wasser (15 ccm), unter Zusatz eines geringen Schwefelsäureüberschusses, und gelindes Erwärmen entstand p-Mononitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 236°). In obigem Nitrobenzylacetamid nehmen daher die substituierenden Gruppen im Benzolkerne die p-Stellung zu einander ein — *p-Mononitrobenzylacetamid*,  $C_6H_4(NO_{2[1]})CH_2NHC_2H_5O_{[4]}$ .HCl(?) —. Durch Salzsäure ist dieses ohne große Schwierigkeit verseifbar. Das dabei sich ergebende *salzsaure p-Mononitrobenzylamin*,  $C_6H_4(NO_{2[1]})CH_2NH_{2[4]}$ .HCl(?), läßt sich krystallisirt erhalten. Es bleibt noch näher zu untersuchen. Wird das p-Nitrobenzylacetamid mit Zinn und Salzsäure reducirt, darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft, so resultirt *salzsaures p-Monoamidobenzylamin* als ziemlich stark gefärbte, krystallinische Masse. Behufs der leichteren Reindarstellung des Salzes destillirt man die nur stark eingeeengte Flüssigkeit mit Alkalilauge und Wasserdampf, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure und dampft ein. Das so gewonnene Chlorhydrat,  $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)CH_2NH_2 \cdot HCl$ , ist schwach gefärbt, löst sich leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 651. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 435. — <sup>3)</sup> Vgl. Strakosch, JB. f. 1873, 710.

Aus der Auflösung in wasserhaltigem Alkohol wird es durch Aether in schönen Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*,  $[C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , bildet schöne, platte, ziemlich leicht lösliche Nadeln. Beim directen Eindampfen der durch Reduction des p-Nitrobenzylacetamids entstehenden Lösung ergibt sich leicht das *Chlorzinndoppelsalz* des p-Amidobenzylamins in Octaëdern. Das freie *p-Monoamidobenzylamin*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[4]}$ , wird durch festes Aetzkali aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als Oel abgeschieden. Nach dem Destilliren siedete es bei 268 bis 270° und zeigte bei 20° das spec. Gewicht 1,08. Es ist eine starke Base, welche stark alkalische Reaction zeigt und sehr begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Wasser nimmt die Base ziemlich leicht, Alkohol noch leichter, Aether nicht auf. Das *Sulfat* ist sehr leicht löslich. Das *Nitrat* und das *Oxalat* bilden lange, weisse Nadeln. Mit salpetersaurem Silber liefert die Base eine in grossen Blättern krystallisirende Verbindung, die wahrscheinlich ein einfaches *Additionsproduct* der beiden Körper ist. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von 1 Thl. des Chlorhydrats (1 Mol.) mit 1 Thl. cyansaurem Kalium (2 Mol.) auf dem Wasserbade scheidet sich der *Harnstoff*,  $(CONH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CONH_2)$ , des p-Amidobenzylamins in Krystallen aus. Derselbe erscheint aus siedendem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten, bei 197° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der *Sulfoharnstoff*,  $(CSNH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CSNH_2)$ , wird analog dem vorigen Körper dargestellt, indem man eine wässrige Lösung von salzsaurem Amidobenzylamin und Sulfocyankalium eindampft und die Krystallmasse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet weisse, bei 176° schmelzende Nadeln. Mit Schwefelkohlenstoff liefert das Amidobenzylamin unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine feste, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Masse. Auch Anilin und Nitrobenzol nehmen diese nicht auf. Nach dem Auskochen mit Alkohol schmilzt die noch näher zu untersuchende *Verbindung* bei 139°.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>1)</sup> berichteten über

<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 5, 252.

die Darstellung des *Benzylamins* und *Phenyläthylamins*. — Sie haben das *Monobenzylamin*,  $C_6H_5CH_2NH_2$ , nach der Hofmann'schen<sup>1)</sup> Methode zur Darstellung von *Aminen* aus *Säureamiden* bereitet. Wenn Brom (1 Mol.) mit *Phenyllessigsäureamid*,  $C_6H_5CH_2CONH_2$  (1 Mol.), gemischt, darauf Aetzkali (4 Mol.) in wässriger Lösung (5 : 100) hinzugefügt und gespannter Wasserdampf eingeleitet wird, so ergeben sich 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzylamin<sup>2)</sup>. Mischt man jedoch das Brom mit der Kalilauge, setzt dann das Amid hinzu, rührt um, bis letzteres völlig gelöst ist, und verfährt darauf weiter wie oben, so steigt die Ausbeute an Amin auf 80 bis 85 Proc. der theoretischen. Auch gewinnt man bei letzterer Modification, unterschiedlich von der ersteren, direct ein reines Product. — Während Weddige<sup>3)</sup> den Siedepunkt des *Phenyllessigsäureamids* zu 181 bis 184° (unzersetzt) angab, fanden Dieselben, daß der Körper sich beim Kochen partiell zersetzt. Das Thermometer blieb bei 240° sehr kurze Zeit stehen, während Ammoniak auftrat, und stieg dann auf 280°. Bei 290° war fast Alles übergegangen. Das Destillat enthielt eine ölige Substanz. — Bei der Darstellung des *Phenyläthylamins*,  $C_6H_5-CH_2-CH_2NH_2$ , aus  $\beta$ -Phenylpropionsäureamid ergaben sich ganz analoge Verhältnisse wie bei derjenigen des Benzylamins. Das ursprüngliche Hofmann'sche Verfahren lieferte Diesem<sup>4)</sup> 30, während das wie oben modificirte 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Phenyläthylamin ergiebt.

E. Wroblewsky<sup>5)</sup> entgegnete auf O. Jacobsen's<sup>6)</sup> Notiz zur Geschichte der *o-Xylidine*, in welcher Letzterer Wroblewsky's<sup>7)</sup> Ansicht, daß das benachbarte *o-Xylidin*,  $C_6H_3(CH_3)_{2[1,2]}(NH_2)_{[3]}$ , aus dem Xylidingemische, das durch Reduction des Nitroxylolgemenges aus mit Salpetersäure gereinigtem Xylol resultirt, sich mit Hülfe des Acetylderivates (Schmelzpunkt 131 bis 132°) abscheiden lasse, zu widerlegen suchte. Wroblewsky hält Seine<sup>7)</sup> Aussage aufrecht.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 469; f. 1884, 1079, 1190; f. 1885, 1318. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1319. — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 732 ( $\alpha$ -Toluylsäureamid). — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1319. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 235. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 898. — <sup>7)</sup> Dasselbst Seite 897.

A. Neubert<sup>1)</sup> beschrieb neue Derivate des *Phenäthylamins* (*Phenyläthylamins*,  $C_6H_5-C_2H_4-NH_2$ )<sup>2)</sup>. — *Monophenyläthylthioharnstoff*,  $CS=[NHC_6H_5, NH_2]$ , erhält man durch Versetzen einer wässerigen neutralen Lösung des salzsauren Phenyläthylamins mit der berechneten Menge Rhodankalium und Erhitzen — zunächst auf 100°, dann auf dem Sandbade — bis eine mit Wasser versetzte Probe eine zähe, ölige Abscheidung liefert. Nach dem Waschen mit Wasser krystallisirt das Product aus heißem, verdünntem Alkohol in weißen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 123°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether. Er schmilzt auch unter siedendem Wasser. — Erhitzt man ihn (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Monochlor-essigsäure (etwas mehr als 1 Mol.) etwa 20 Minuten lang gelinde auf dem Wasserbade, so resultirt *Monophenyläthylglycolylthioharnstoff* (*Monophenyläthylsulfohydantoïn*),  $C_8H_9N=C=[-SCH_2CO-NH-]$ , dessen *Chlorhydrat* beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum sich in prachtvollen, gelben Krystallen absetzt, die durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol farblos werden. Dieselben färben sich bei 165° gelb, bei etwa 178° braun, sintern bei 184° zusammen und schmelzen bei 188°. Dieses Chlorhydrat,  $C_{11}H_{12}N_2OS.HCl$ , wird sehr leicht von heißem Alkohol und Wasser, schwer von kaltem, absolutem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Kalilauge den freien Harnstoff als weißes, fadenförmiges Gebilde. — Beim Erhitzen des Phenyläthylamins in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört, entsteht *Diphenyläthylthioharnstoff*,  $NHC_6H_5CSNHC_6H_5$ . Zur Reindarstellung des letzteren verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol wiederholt um. Die sich so ergebenden, bei 84° schmelzenden Blättchen lösen sich nicht in Wasser, heißen Alkalilaugen und concentrirter Salzsäure, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Durch ein halbstündiges

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1822. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, 414, 688; f. 1874, 722; f. 1875, 681; f. 1879, 439, 440; f. 1883, 1193.

Kochen mit etwa 10 Thln. Acetanhydrid wird die Verbindung in *Diphenyläthylmonoacetylthioharnstoff*,  $\text{NHC}_6\text{H}_5\text{—CS—N(C}_6\text{H}_5\text{O)C}_6\text{H}_5$ , übergeführt, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Der anfangs braune Körper wird durch Umkrystallisiren aus starker und Waschen mit verdünnter Essigsäure farblos, löst sich sehr leicht in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser und schmilzt bei  $73^\circ$ . — Die Behandlung des Diphenyläthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd und Ammoniak führte nicht zu einem *Guanidin*, sondern immer nur zu harzigen Massen. — Phenyläthylamin vereinigt sich unter lebhafter Wärmeabgabe mit Schwefelkohlenstoff zu einer weislichgelben Krystallmasse von *phenyläthylsulfocarbaminsaurem Phenyläthylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—CS—SNH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , welche sich in heissem Wasser und Alkohol löst, bei  $128$  bis  $130^\circ$  schmilzt und auf Zusatz von Salzsäure die freie *Phenyläthylsulfocarbaminsäure* in Oeltropfen ergiebt. Löst man das aus 5 g Phenäthylamin herstammende Salz in heissem Wasser, fügt eine wässrige Lösung von 2,5 g Quecksilberchlorid hinzu, leitet Wasserdampf hindurch und zieht das Destillat mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten *Phenyläthylsenfö*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N=CS}$ , als dickes, hellgelbes Oel vom charakteristischen Geruche der Senföle. Die Ausbeute betrug nur 0,4 g des Senföls auf 5 g Phenyläthylamin. — Erhitzt man *Monophenyläthylharnstoff*<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäure-Aethyläther am aufsteigenden Kühler etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade und fügt darauf kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich *Phenyläthylallophansäure-Aethyläther*,  $\text{NHC}_6\text{H}_5\text{—CO—NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , in braunen Krystallen aus. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in verzweigten, farblosen, bei  $106^\circ$  schmelzenden Nadeln. Heißes Wasser nimmt ihn leicht, Aether sehr leicht, kalter absoluter Alkohol nicht auf. — *Diphenyläthylloxamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO—CONHC}_6\text{H}_5$ , bildet sich bei tropfenweisem Zusatze von Oxalsäure-Aethyläther zu Phenäthylamin unter Erstarren der Masse zu einem Krystallbrei. Aus absolutem Alkohol erscheint der Körper in prachtvollen, weissen,

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 441.

bei 180° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslichen Krystallen.

R. F. Ruttan<sup>1)</sup> hat durch Erhitzen von *Diäthylpseudocumidin* mit Jodäthyl auf 260 bis 280° *Trimethyldiäthylamidobenzol*,  $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2$ , erhalten. — Zur Darstellung des Diäthylpseudocumidins,  $C_6H_2(CH_3)_3N(C_2H_5)_2$ , wurde salzsaures Pseudocumidin vier Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkohol in geschlossenem Rohre auf 120 bis 130° erhitzt. Das durch Natronlauge abgeschiedene Gemisch der entstandenen secundären und tertiären Base destillirte bei 220 bis 230°. Diese Methode der Aethylierung giebt beim Pseudocumidin bessere Resultate als die übliche Behandlung mit Halogenäthyl. — Das in obiger Weise gewonnene Gemisch der Basen wurde mit 1 Thl. Jodäthyl 8 bis 10 Stunden hindurch auf 260 bis 280° erhitzt. Das tiefrothe, gallertartige Reactionsproduct ergab durch Behandeln mit Wasserdampf, Zusatz von Alkali zur rückständigen Flüssigkeit, Fractioniren der abgeschiedenen Base und Uebergiessen des bei 286 bis 290° übergegangenen Antheiles mit Salzsäure das *salzsaure* Trimethyldiäthylamidobenzol,  $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2 \cdot HCl$ , in Nadelbüscheln. Das Salz löst sich nicht in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Die freie *Base* ist ein bei 286 bis 290° siedendes Oel vom specifischen Gewichte 0,971. Sie wird beim Stehen an der Luft dunkel und zähflüssig. Ein gut krystallisirendes *Chloroplatinat* liefs sich nicht darstellen. Mit Palladiumchlorid entsteht dagegen das schöne, grüne, federartige Krystalle bildende *Palladiumdoppelsalz*. Das *essigsäure* und das *schwefelsäure Salz* lösen sich sehr leicht und erscheinen in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Oxalat* bildet quadratische Prismen. Das *Monoacetylderivat*,  $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NHC_2H_3O$ , erhält man leicht bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf die Base. Es bildet sternförmig gruppirte, bei 182° schmelzende Nadeln. Dafs die Base thatsächlich eine primäre sei, ergab ihr Verhalten gegen Chloroform und Alkali (Hofmann's Isonitrilreaction). Da nach Fröhlich<sup>2)</sup> das Pseudocumidin die Con-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2382; Chem. Soc. J. 49, 813. — <sup>2)</sup> JB. f. 1834, 726.



stitution  $C_6H_2(CH_3)_3[2, 4, u. 5]NH_2[1]$  hat, so kommt der neuen Base die Formel  $C_6(CH_3)_3[2, 4 u. 5](C_2H_5)_2[3 u. 6]NH_2[1]$  zu.

F. Münchmeyer<sup>1)</sup> hat das Verhalten mehrerer *Ketone*, welche die Gruppe  $-CO-CO-$  enthalten, gegen *Hydroxylamin* untersucht. *Dibutyryl*,  $C_3H_7CO-COC_3H_7$ , giebt in kochender alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin nur ein *Monoxim*,  $C_3H_7C(NO H)-COC_3H_7$ , welches ein Oel von den allgemeinen Charakteren der *Acetoxime* bildet. *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* ergab ein noch zu untersuchendes *Acetoxim*. *Terephthalophenon*<sup>2)</sup> (*p-Phenylendiphenylketon*), welches aus Terephталylchlorid, Benzol und Chloraluminium bereitet wurde und sich mit Zincke's  $\alpha$ -*Dibenzoylbenzol*<sup>3)</sup> identisch erwies, lieferte bei zehnstündigem Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol ein *Dioxim*,  $C_6H_4[C(NO H)C_6H_5]_2$ . Nölting und Kohn<sup>2)</sup> hatten dagegen angegeben, daß Terephthalophenon mit Hydroxylamin ein *Monoxim*,  $C_6H_4(COC_6H_5)C(NO H)C_6H_5$ , bilde. — Derselbe<sup>4)</sup> hat die obigen Untersuchungen fortgesetzt und „in extenso“ mitgetheilt. Zur Darstellung von *Dibutyryl* verwandelt man wasserfreie Buttersäure mit Hülfe der berechneten Menge Phosphortrichlorid in Butyrylchlorid, verdünnt dieses mit 5 Vol. Aether und trägt allmählich Natrium in dünnen Scheiben ein. Nach Aufhören der Reaction wird der Bodensatz mit Aether ausgezogen, mit der abgegossenen ersten Lösung vereinigt, verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fractionirt destillirt. Der bei 240 bis 260° übergehende Theil ist hauptsächlich Dibutyryl. Dieses wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge in alkoholischer Lösung 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, sodann die Hauptmenge des Alkohols verjagt, das durch Wasserzusatz ausfallende Oel in Aether gelöst und sehr vorsichtig sowie unter Kühlen in diese Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Das nunmehr ausfallende Salz löst man in Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus, fügt ihr dann essigsaures Natrium hinzu und zieht

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 153. — <sup>2)</sup> Dieser JB. Ketone: Nölting u. Kohn: m. u. p-Phenylendiphenylketon (Iso- u. Terephthalophenon). — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 424. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1845.

nochmals mit Aether aus. Die letztere Aetherlösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, der Aether verjagt und der Rückstand längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_8H_7-CO-C(NO_2H)-C_8H_7$  eines *Monoxims*. Der Körper bildet ein dickes Oel, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt und in concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Ein zweites Stickstoffatom vermag das Dibutyryl nicht aufzunehmen. Der Versuch schlug fehl, sowohl bei Anwendung von freiem, als von salzsaurem Hydroxylamin, selbst bei  $150^\circ$  in alkoholischer Lösung. — Ferner untersuchte Derselbe das Verhalten des *Terephthalophenons* gegen Hydroxylamin. Um ersteres darzustellen, empfiehlt es sich, 5 g Terephthalylchlorid in 20 g reinem Benzol zu lösen und diese Lösung langsam auf 7 g Chloraluminium tropfen zu lassen, welches man zuvor in 3 Thln. Petroleumäther vertheilt hat. Es wird auf dem Wasserbade erwärmt, so lange Salzsäure entweicht, sodann die Hauptmenge des Ligroins abgegossen, der Rückstand vorsichtig mit Wasser resp. Eis versetzt und mit Aether extrahirt. Die Mischung dieses Aetherausuges mit der Ligroinlösung wäscht man wiederholt mit verdünnter Natronlauge und verjagt den Aether. Von dem sich so ergebenden Terephthalophenon (Schmelzpunkt  $159$  bis  $160^\circ$ ) wurde 1 Mol. mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Aetznatron in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, der größte Theil des Alkohols verjagt, Wasser hinzugefügt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden weißen Krystalle vom Schmelzpunkt  $235^\circ$  zeigten eine der Formel  $C_8H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH), -C(C_6H_5)=N(OH)]$  eines *Di-oxims* entsprechende Zusammensetzung. — Um aus Isophthalsäure glatt *Isophthalophenon* zu erhalten, erhitzt man Isophthalsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohre auf  $200^\circ$  und rectificirt das Product. Das dabei gewonnene krystallinische Chlorid wurde in analoger Weise wie das Terephthalylchlorid behandelt, um Isophthalophenon zu gewinnen. Beim Verdunsten der Aetherlösung hinterblieb aber hier eine harzige Masse, welcher nur durch wiederholtes

Auskochen mit Ligroin das Isophtalophenon entzogen werden konnte. Letzteres ergab sich in schönen, bei 95° schmelzenden Krystallen. Er behandelte darauf den Körper in genau derselben Weise wie oben das Terephtalophenon mit Hydroxylamin. Nach eintägigem Erwärmen wurde die Hauptmenge des Alkohols verjagt, sodann mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und dieser Auszug längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Es ergab sich so das *Dioxim*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH), -C(C_6H_5)=N(OH)]$ , in weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 70 bis 75°. Auch dieses Resultat widerspricht der Angabe von Nölting und Kohn (a. a. O), daß Isophtalophenon mit Hydroxylamin ein Monoxim gebe. — Um die Einwirkung des Hydroxylamins auf *Diacetbernsteinsäureester* zu studiren, wurde letzterer in wenig Natronlauge gelöst und mit einem grossen Ueberschusse alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die dadurch resultirenden weissen Nadeln besitzen stark saure Eigenschaften, zersetzen sich unter Verpuffen bei 190° und entsprechen der Formel  $[CO_2C_2H_5-, N(OH)=C(CH_3)-]=CH-CH=[-C(CH_3)=N(OH), -CO_2C_2H_5]$ . Durch Lösen dieser Säure in wenig Ammoniak und Ausfällen mit essigsaurem Blei resultirte das Bleisalz,  $C_{12}H_{13}N_2O_6Pb \cdot PbO$ , als weisser, unlöslicher Niederschlag. — Als Terephtalylchlorid in absolut-ätherischer Lösung langsam mit Zinkäthyl versetzt, nach Beendigung der heftigen Reaction der Aether verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt, sodann mit Aether extrahirt und dieser Auszug vorsichtig verdunstet wurde, krystallisirte *Terephtalyläthyl*,  $C_6H_4=[(-COC_2H_5)_2]$ , in prachtvoll glänzenden, weissen, bei 220° schmelzenden Nadeln aus. Weder durch Erhitzen desselben mit freiem, noch auch mit salzsaurem Hydroxylamin (im letzteren Falle auf 150°) gelang es, eine Reaction einzuleiten. Danach wäre die Substanz richtiger als ein  $\epsilon$ -Lacton,  $C_6H_4=[-CO-O-C(C_2H_5)_2-]$ , aufzufassen. Das Aethylterephталyl verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. — Die in dieser Abhandlung verzeichneten Thatsachen beweisen, daß sich ein Gesetz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone vorläufig noch nicht aufstellen läßt. — Zum

Schlusse studirte Derselbe noch die Einwirkung von Hydroxylamin auf ein amidirtes Keton, nämlich auf *Tetramethyldiamidobenzophenon*,  $\text{CO}=[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  <sup>1)</sup>. Während freies Hydroxylamin nicht einwirkt, erfolgt die Reaction leicht mit dessen Chlorhydrat. Man erhitzt das Keton (1 Mol.) mit dem salzsauren Hydroxylamin ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure, in wenig Alkohol gelöst, einen Tag lang am Rückflusskühler zum Sieden. Alsdann wurde die größte Menge des Alkohols verjagt, mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der so resultirende, bei 98 bis 99° schmelzende Körper entsprach der Formel  $\text{C}\equiv[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2, =\text{N}(\text{OH}), -\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ .

Fr. Walder <sup>2)</sup> untersuchte die *Benzyl-derivate* des *Hydroxylamins*. Als Ausgangsmaterial diente das *Dibenzylhydroxylamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-)_2=\text{N}(\text{OH})$ , von Schramm <sup>3)</sup>, welches sich entgegen der Angabe des Letzteren in Salzsäure löst, wenn auch nur schwer. Bei der Darstellung <sup>3)</sup> dieses Körpers resultirten, nach ein- bis zweistündigem Erhitzen, stets nur 58 bis 60 Proc. der theoretischen Ausbeute. Aus der Mutterlauge liefs sich durch Eindampfen eine neue, noch zu untersuchende *Verbindung* gewinnen. Das *Chlorhydrat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2=\text{NOH}\cdot\text{HCl}$  <sup>3)</sup>, des Dibenzylhydroxylamins erhält man durch Umkrystallisiren in perlmutterglänzenden, länglichen Blättchen. Aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen der Base und von Platinchlorid erscheint beim Verdunsten das *Chloroplatinat*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2=\text{NOH}\cdot\text{HCl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ , in kleinen, braunrothen, spitzen Krystallen, welche in Wasser schwer löslich sind. — Mit der genau berechneten Menge Chloracetyl liefert die Base die *Verbindung*  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$ . Diese erscheint aus wässerigem Alkohol in weissen, federförmigen Krystallen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 173° schmelzen. Sie löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — Bei Anwendung eines Ueberschusses an Acetylchlorid resultirte eine gelbe Flüssigkeit, welche an Aether zwei, durch fractionirte Destillation von einander trennbare Producte abgab, nämlich

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 494. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1626. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 628.

*Benzaldehyd* und *Benzoësäure-Benzyläther* (Schmelzpunkt  $20^{\circ}$ , Siedepunkt  $350^{\circ}$ ). Die rückständige Masse lieferte auf Wasserzusatz salzsaures Dibenzylhydroxylamin und die Mutterlauge von diesem mit Natronlauge *Monobenzylamin*,  $C_6H_5CH_2NH_2$  (Siedepunkt  $183^{\circ}$ ), und geringe Mengen einer oberhalb  $300^{\circ}$  übergehenden, in Wasser unlöslichen, in einer Kältemischung nicht erstarrenden *Substanz*, deren Untersuchung noch aussteht. Unter der Einwirkung des Acetylchlorids war somit das Dibenzylhydroxylamin nach der Gleichung  $N(C_7H_7)_2OH = C_7H_7NH_2 + C_6H_5COH$  gespalten worden in Benzylamin und Benzaldehyd, von welchem letzteren ein Theil in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfiel, die dann den Benzoësäure-Benzyläther bildeten. Entsprechend dieser Auffassung gelang auch die Spaltung des Dibenzylhydroxylamins in Benzaldehyd und Benzylamin in glatter Weise durch mehrstündiges Kochen jenes Körpers mit, mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig. Durch bloßes Kochen mit starker Salzsäure wurde nur das Chlorhydrat des Dibenzylhydroxylamins erzeugt. — Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Dibenzylhydroxylamin verläuft nicht glatt, indem sowohl bei Anwendung einer äquimolekularen Menge als auch eines Ueberschusses an Chlorbenzoyl nur salzsaures Dibenzylhydroxylamin und Benzoësäure-Benzyläther sich ergaben. — Wird Dibenzylhydroxylamin mit Jodmethyl ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) und Natrium (in 10 Thln. Alkohol gelöst) behandelt, so entsteht *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid*,  $(C_7H_7)_2N(OC_7H_7).C_7H_7J$ . Letzteres bildet spitze, weißse, schwer in Wasser, nicht in Aether lösliche und bei  $148^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Das Auftreten dieses Körpers läßt sich durch die Annahme erklären, daß zunächst das Jodmethyl mit einem Theile des Dibenzylhydroxylamins Jodbenzyl erzeugt, welches nach der Gleichung  $N(C_7H_7)_2OH + 2 C_7H_7J = HJ + N(C_7H_7)_2(OC_7H_7)(C_7H_7)J$  weiter reagirt. Der neue Körper stellt die erste vom Hydroxylamin abstammende Ammoniumverbindung vor. Seine directe Darstellung aus Hydroxylamin gelang bisher nicht. Von Kalilauge wird derselbe nicht zersetzt. Mit feuchtem Silberoxyd giebt er eine leicht lösliche, stark alkalisch riechende *Base*. — Durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Chlor-

benzyl in alkoholischer Lösung entsteht *Tribenzylhydroxylamin*,  $N(C_7H_7)_2OC_7H_7$ , dessen *Chlorhydrat*,  $N(C_7H_7)_2(OC_7H_7) \cdot HCl$ , aus der zuvor mit Aether von überschüssigem Benzylchlorid befreiten Flüssigkeit durch Verdunsten in weissen, zu Gruppen vereinigten Krystallen sich ergibt. Diese sind ziemlich schwer in Wasser, nicht in Aether löslich und schmelzen bei 171 bis 172°. Die Base selbst scheidet sich aus Aether in weissen, kurzen, prismatischen, bei 119° schmelzenden Krystallen aus. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Chloroplatinat*,  $[(C_7H_7)_2N(OC_7H_7) \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , erscheint aus alkoholischer Flüssigkeit in kleinen, röthlichgelben, schwer in Alkohol löslichen und bei etwa 150° schmelzenden Krystallen. — Phosphortrichlorid reagirt mit dem *Dibenzylhydroxylamin* sehr leicht unter glatter Bildung von *Benzylbenzenylamin*,  $C_7H_7N=CHC_6H_5$ , resp. dessen Chlorhydrat. Wahrscheinlich war zuerst der Körper  $N(CH_2C_6H_5)_2Cl$  entstanden und dieser unter Salzsäureabspaltung in obige Verbindung übergegangen. Man trägt das gepulverte Dibenzylhydroxylamin sehr allmählich in überschüssigen Trichlorphosphor ein, setzt Eiswasser hinzu und dampft ein. Es krystallisirt alsdann das *salzsaure Benzylbenzenylamin*,  $(C_6H_5CH_2)N=CHC_6H_5 \cdot HCl$ , in langen, schmalen Blättchen und Tafeln vom Schmelzpunkt 251° (unzersetzt) aus. Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung fällt Kalilauge die freie Base als Oel aus, welches mit Aether aufgenommen werden kann und beim Verdunsten des getrockneten Auszuges als hellgelbes, unzersetzt bei etwa 300° destillirendes Oel hinterbleibt. Die Base hat starken, ammoniakähnlichen Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Mit Säuren verbindet sie sich sofort zu Salzen, die ziemlich schwer von Wasser aufgenommen werden. Aus alkoholischer Flüssigkeit resultirt das *Chloroplatinat* als krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol in goldgelben kleinen Krystallen erscheint. Mit Jodmethyl giebt die Base sofort ein krystallinisches *Jodmethylat*. — Derselbe<sup>1)</sup> hat eine

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3287.

weitere Abhandlung unter der nämlichen Ueberschrift veröffentlicht. Die oben erwähnte, durch Reaction von *Dibenzylhydroxylamin* mit Phosphortrichlorid entstehende Base ist nicht *Benzylbenzenylamin*,  $C_7H_7N=CHC_6H_5$ , sondern *Dibenzylamin*,  $(C_7H_7)_2NH$ . Bei ihrer Bildung tritt kein Phosphoroxychlorid auf. Das Dibenzylamin ist in dieser Weise leicht zu erhalten. Das oben erwähnte *Chloroplatinat* der Base hatte die Zusammensetzung  $[(C_7H_7)_2NH \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ . Das *Nitrat*,  $(C_7H_7)_2NH \cdot HNO_3$ , bildete glänzende, sehr schwer in Wasser lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $186^\circ$ . Das durch Erhitzen dieser Base mit Benzylchlorid resultirende *Tribenzylamin* (Schmelzpunkt  $91^{01}$ ) gab ein bei  $125^\circ$  schmelzendes *Nitrat*. In salzsaurer Lösung giebt das Dibenzylamin mit der berechneten Menge Natriumnitrit ein rasch erstarrendes *Nitrosoamin*,  $(C_7H_7)_2N(NO)$ , welches aus Ligroin in spröden, weissen, bei  $61^\circ$  schmelzenden Krystallen erscheint. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine in sehr schöner Weise. Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von Pikrylchlorid liefert mit einer alkoholischen Lösung von Dibenzylamin rasch eine Ausscheidung des in orangegelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $171^\circ$  krystallisirenden *Pikroamides*. Nach Walder verläuft die Bildung des Dibenzylamins bei obiger Reaction in zwei Phasen, welche durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden:  $(C_7H_7)_2N(OH) + PCl_3 = HCl + (C_7H_7)_2NO \cdot PCl_2$  und  $(C_7H_7)_2NO \cdot PCl_2 + 3H_2O = 2HCl + H_3PO_4 + (C_7H_7)_2NH$ . Entsprechend dieser Auffassung resultirt beim Extrahiren des Reactionsproductes aus Dibenzylhydroxylamin und Phosphortrichlorid mit absolutem Aether zunächst kein Dibenzylamin, sondern ein phosphor- und chlorhaltiges, hellgelbes, ziemlich unbeständiges Oel, welches mit Wasser glatt Phosphorsäure, Salzsäure und Dibenzylamin ergiebt. Jenes Oel zersetzt sich beim Destilliren total. Es brennt mit stark rufsender Flamme. — Der in der vorigen Abhandlung (S. 861) als *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid* bezeichneten Verbindung

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 928.



kommt nicht dieser Name zu, da dieselbe nach der Formel  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot HJ$  zusammengesetzt ist. Sie wird durch fixe Alkalien zersetzt. Zur Abscheidung der freien Base,  $N_2(C_7H_7)_4O$ , zersetzt man dies Jodhydrat am besten mit feuchtem Silberoxyd. Die in Wasser lösliche, im höchsten Grade zerfließliche Base löst sich in Aether schwer auf. Sie resultirt aus dem Filtrate vom entstandenen Silberjodide durch Eindampfen als stark alkalisch reagirender Syrup, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Base destillirt in sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Das aus ihrer salzsauren Lösung gewonnene *Chloroplatinat*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , erscheint aus wässerigem Alkohol in feinen, gelben Nadelchen, die sich nicht in kaltem, schwer in warmem Wasser, nicht in Aether lösen und bei  $153^\circ$  schmelzen. Das *Sulfat*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei  $152^\circ$  schmelzenden Säulen. Es ist nicht in Alkohol und Aether, leicht in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Das *Nitrat*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HNO_3$ , löst sich sehr schwer in Wasser und erscheint daraus in schönen, weissen, federförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt  $159^\circ$ . Das *Chlorhydrat*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HCl$ , ist nicht leicht, aber doch leichter als das Nitrat in Wasser, nicht in Aether löslich. Es bildet dicke, perlmutterglänzende Säulen. Ausser obigem *Jodhydrate* läßt sich noch ein zweites von der Formel  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HJ$  gewinnen, und zwar, indem man das erstere in trockenem Aether suspendirt und Jodwasserstoff einleitet. Das neue Jodhydrat erscheint aus Alkohol in weissen, bei  $27^\circ$  schmelzenden Krystallen. Dasselbe läßt sich auch aus der Base mit überschüssiger, wässriger Jodwasserstoffsäure darstellen. — Läßt man *Dibenzylhydroxylamin* mit Natrium und Jodäthyl reagiren, so entsteht eine von der vorigen gänzlich verschiedene Base, die aber auch nicht das erwartete *Aethyldibenzylhydroxylamin* ist, und welche noch näher zu untersuchen bleibt. — Derselbe stellt für die obige Base  $N_2(C_7H_7)_4O$  die folgende Formel als die wahrscheinlichste auf:  $(C_7H_7)_2N-O-N(C_7H_7)_2$ , wonach jene Base der *Aether* (das *Anhydrid*) des *Dibenzylhydroxylamins* wäre. Die Base liefert durch Erhitzen mit Wasser nicht das Dibenzylhydroxylamin, ebenso wenig mit Acetanydrid

*Acetyldibenzylhydroxylamin.* — Als Nebenproduct bei der Darstellung des *Jodhydrats*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot HJ$ , ergiebt sich ein schwarzes Harz, welches nach Ausziehen jenes Salzes durch heisses Wasser zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren des Harzes aus verdünntem Alkohol resultirt das *Perjodid*,  $N_2(C_7H_7)_4O \cdot CH_3J \cdot J_2$ , des *Jodmethyllats* der Base  $N_2(C_7H_7)_4O$  in weichen, schwarzen Zacken. — Walder stellte noch den *Salpetrigsäureäther*,  $N(C_7H_7)_2ONO$ , des *Dibenzylhydroxylamins* dar, indem Er eine sehr gut gekühlte Lösung des Chlorhydrats des letzteren langsam mit wässriger Kaliumnitritlösung versetzte. Die ausfallenden Flocken des Aethers liefern durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol flache, weisse, in Wasser nicht, in Ligroin schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flocken vom Schmelzpunkt 82 bis 84°. Wird dagegen das Nitrit ohne Abkühlung rasch eingetragen, so entsteht das oben beschriebene *Nitrosoamin* des Dibenzylamins. — Dampft man das bei der Darstellung des *Dibenzylhydroxylamins*<sup>1)</sup> sich ergebende Filtrat von letzterem ein, so scheidet sich ein Oel aus, welches bei Monate langem Stehen Krystalle von *Tribenzylamin*,  $N(C_7H_7)_3$ , abscheidet. Bei der Behandlung desselben Oeles mit Aether fallen Blättchen von *salzsaurem Dibenzylamin* aus. Aus der Mutterlauge von jenem Oele scheidet Aetzkali *Monobenzylamin*,  $C_7H_7NH_2$ , als Oel ab.

H. Goldschmidt und L. Schulhof<sup>2)</sup> berichteten weiter über das *Camphylamin*<sup>3)</sup>. Die Darstellung des Camphylamins aus Campheroximanhydrid mit Hülfe von Alkohol und Natrium führten Sie folgendermassen aus. Campheroximanhydrid (3 bis 5 g) wurde in einem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und so lange mit Natrium versetzt, bis dieses selbst in der Wärme sich nur noch schwer löste. Durch Eingiessen der Masse in Wasser, Neutralisiren mit Salzsäure, Extrahiren mit Aether, schwaches Eindampfen der zurückgebliebenen wässerigen Lösung, Uebersättigen mit Natronlauge und Destilliren mit Wasserdampf resultirte die Base als ein Oel, welches nach dem Aufnehmen mit Aether

<sup>1)</sup> Siehe die vorige Abhandlung Desselben (S. 860). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 708. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 911, 1659.

und dem Verdunsten des Auszuges bei 194 bis 196° nahezu vollständig übergang. Die beim Stehen dieses Oeles an der Luft oder noch rascher beim Ueberleiten von Kohlensäure sich bildende feste, wachsartige Masse scheint das *Camphylaminsalz*,  $C_{10}H_{17}NH-CO_2-NH_2C_{10}H_{17}$ , der *Camphylcarbaminsäure*,  $C_{10}H_{17}NH-COOH$ , zu sein. Beim Hinzufügen verdünnter Säuren entstehen Camphylaminsalze und es entweicht Kohlensäure. Das *Chloroplatinat*<sup>1)</sup>,  $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ , des Camphylamins bildet nach dem Umkrystallisiren aus heißem salzsäurehaltigem Alkohol glänzende, goldgelbe, wasserfreie Blättchen, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in Wasser fast nicht, in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol ziemlich schwer. *Camphylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid*,  $C_{10}H_{19}N.HCl.HgCl_2$ , ist ein weißer, krystallinischer Niederschlag. Aus heißem Wasser, worin es sich leicht löst, erscheint es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Blättchen, welche nach Michael dem rhombischen Systeme angehören. *Saures oxalsaures Camphylamin*,  $C_{10}H_{19}N.C_2H_2O_4.1/2H_2O$ , fällt aus einer wässerigen Lösung von salzsaurem Camphylamin auf Zusatz von Oxalsäure in farblosen, glänzenden Krystallen aus, die sich aus heißem Wasser umkrystallisiren lassen. Das leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser lösliche Salz krystallisirt nach Michael im rhombischen Systeme. Es schmilzt unter Zersetzung bei 194°. *Schwefelsaures Camphylamin*,  $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2SO_4.H_2O$ , krystallisirt aus wässriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum in farblosen, leicht löslichen Nadeln. Beim Erwärmen der Lösung, namentlich in Gegenwart von freier Säure, tritt Zersetzung ein. Ebenso verhält sich das Chlorhydrat. Das Sulfat erscheint nach Michael in langen, rhombischen Prismen mit aufgesetzter, sehr stumpfer Pyramide. Das *Dichromat*,  $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2Cr_2O_7$ , wird durch Kaliumdichromat aus der Lösung des Chlorhydrats in orangerothern Blättchen gefällt, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es ist ziemlich leicht zersetzlich und schwärzt sich schon bei etwa 70°. Das in gelben Blättchen krystallisirende *Golddoppelsalz* ist äußerst veränderlich. Das *Pikrat* bildet feine, hellgelbe Nadelchen, welche bei 190° zusammensin-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 911, 1659.

tern und bei  $194^{\circ}$  unter völliger Zersetzung geschmolzen sind. — *Benzoylcamphylamin*,  $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$ , entsteht neben salzsaurem Camphylamin beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Camphylamin (2 Mol.) mit einer solchen von Benzoylchlorid (1 Mol.). Das Filtrat von dem sich ausscheidenden salzsauren Camphylamin wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Das Benzoylderivat bildet alsdann farblose, drusenförmig gruppierte Prismen vom Schmelzpunkt  $75$  bis  $77^{\circ}$ . Mit Jodäthyl ergab das Camphylamin schon in der Kälte eine krystallinische, farblose Masse, welche aus einem Gemenge der Jodhydrate verschiedener Basen bestand, deren nähere Untersuchung unterblieb. Aus den gemischten Aetherlösungen äquimolekularer Mengen Camphylamin und Phenylsenföls resultirt durch Verdunsten der *Camphylphenylthioharnstoff*,  $CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$ , als krystallinische Masse. Die mit kaltem Ligroin gewaschene und aus Aether umkrystallisierte Verbindung bildet glänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ . Sie löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Mit Schwefelkohlenstoff liefert das Camphylamin *camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin*,  $CS(NHC_{10}H_{17})SHNH_2C_{10}H_{17}$ , welches nach dem Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit viel Ligroin eine weißse, sehr voluminöse Masse bildet. Diese sintert bei  $110^{\circ}$  zusammen und ist bei  $116^{\circ}$  völlig geschmolzen. Bei Behandlung mit Natronlauge ergiebt sie eine Abscheidung von Camphylamin und das atlasglänzende Blättchen bildende *camphyldithiocarbaminsaure Natrium*,  $CS(NaS)NHC_{10}H_{17} \cdot 3H_2O$ , welches sich aus heißer, sehr verdünnter Natronlauge umkrystallisiren läßt. Das Salz zersetzt sich schon bei  $100^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser löslich und wird durch heißes zersetzt. *Camphylsenföls*,  $C_{10}H_{17}NCS$ , wird in geringer Menge erhalten, wenn man camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin mit einer Quecksilberchloridlösung kocht. Dabei destillirt die genannte Verbindung als stechend riechendes Oel über. Wenn ihre ätherische Lösung mit Anilin versetzt, der Aether verdunsten gelassen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und die so erhaltene krystallisierte Masse nach dem

Waschen mit Ligroin mehrmals aus Aether umkrystallisirt wird, so ergibt sich obiger Camphylphenylthioharnstoff. Derselbe bildet sich hier nach der Gleichung  $C_{10}H_{17}NCS + C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$ . Auch bei Einwirkung von Jod auf die Alkohollösung des camphyldithiocarbaminsauren Camphylamins scheint Camphylphenylsenfö. zu entstehen. Das Camphylamin ist nach Bildung und Verhalten ein primäres Amin. Es giebt als solches auch die Carbylaminreaction mit Chloroform und alcoholischem Kali.

L. Maschke<sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Kenntniss des  $\beta$ -Naphtylamins. Wird letzteres (6 Mol.) mit Acetylchlorid (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (1 Mol.) in geschlossenem Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht das bei 168° schmelzende *Aethenyl- $\beta$ -dinaphtylamidin*,  $CH_3C \equiv [N C_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$ . Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung; Wasser fällt sodann ein bei 222 bis 224° schmelzendes Pulver aus. — *Benzenyl- $\beta$ -dinaphtylamidin*,  $C_6H_5C \equiv [N C_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$ , entsteht analog dem vorigen Körper und schmilzt bei 155°. — Beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin (15 g) mit Aethylenbromid (30 g) in geschlossenem Rohre auf 150° entsteht  $\beta$ -*Monoäthylendinaphtylamin*,  $(C_{10}H_7NH)_2C_2H_4$ , vom Schmelzpunkt 153°. —  $\beta$ -*Acetnaphthalid*<sup>2)</sup> liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure zwei *Dinitro- $\beta$ -acetnaphthalide*,  $C_{10}H_5(NO_2)_2NHC_2H_3O$ , von denen das eine in Alkohol löslich, das andere unlöslich ist. Ersteres schmilzt bei 185°, letzteres bei 235°. Die Reduction dieser beiden Körper zu Amidoverbindungen war durch Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium nicht zu erzielen. — Das beim Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Naphtylamin (1 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) entstehende *Phtal- $\beta$ -naphtylimid*,  $C_{10}H_7N = [-CO-, -CO-] = C_6H_4$ , schmilzt bei 218°. — Das in analoger Weise zu erhaltende *Phtal- $\alpha$ -naphtylimid* schmilzt bei 182°. — Das Product der Einwirkung von *Benzoylchlorid* und Chlorzink liefs sich nicht isoliren. — Bei 100° und unter Druck liefert  $\beta$ -Naphtylamin (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) glatt das *Trimethyl- $\beta$ -naphtylammoniumjodid*. Da-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 824. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 476 (Cosiner).

bei liefs sich aber auch ein Theil des Jodmethyls durch Methylalkohol ersetzen. Als jenes Jodid einen Tag lang in geschlossenem Rohre auf 300 bis 330° erhitzt und das harzige Product mit Wasserdampf destillirt wurde, ging ein hellgelbes, bei 275 bis 276° siedendes Oel über, welches ein *Trimethylnaphtalin* vorstellte. Das *Pikrat* des letzteren schmolz bei 132 bis 133°. Die Producte der Einwirkung von Brom liefsen sich nicht isoliren. Ebenso führte die Oxydation mit Salpetersäure und übermangansaurem Kalium zu keinem entscheidenden Resultate.

E. Reusch<sup>1)</sup> machte weitere Mittheilungen<sup>2)</sup> über die Krystallform des  $\delta$ -*Mononitroacetnaphthalids*,  $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$  (Schmelzpunkt 142°), von Lellmann<sup>3)</sup>. Es ist nachzutragen, daß die Formen (110), (212) und (012), sowie die Fundamentalwinkel  $(110):(1\bar{1}0) = 71^\circ 00'$  und  $(212):(2\bar{1}2) = 27^\circ 41'$  beobachtet worden sind. — Das  $\gamma$ -*Mononitronaphtylamin*,  $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ ,<sup>3)</sup> (Schmelzpunkt 144°), krystallisirt nach Demselben monosymmetrisch.  $a : b : c$  ist  $= 0,921 : 1 : 1,0738$  (vgl. die frühere Untersuchung Desselben<sup>3)</sup>),  $\beta = 83^\circ 22'$ . Die beobachteten Formen waren (100), (001), ( $\bar{1}02$ ), (120) und (121), die Fundamentalwinkel  $(120):(1\bar{2}0) = 122^\circ 42'$ ,  $(100):(001) = 83^\circ 22'$  und  $(001):(\bar{1}02) = 31^\circ 50'$ .

R. Meldola<sup>4)</sup> theilte in einer „Vermischte Notizen“ überschriebenen Abhandlung eine vortheilhafte Methode zur Darstellung gröfserer Mengen des *Dinitro- $\alpha$ -naphtylamins* von Liebermann und Hammerschlag<sup>5)</sup> mit. Man acetylirt  $\alpha$ -Naphtylamin durch mehrstündiges Kochen mit viel überschüssigem Essig (Eisessig? B.), fügt sodann in der Wärme die theoretische Menge Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 hinzu, welche zuvor mit Eisessig verdünnt worden war, und erwärmt bis zur Vollendung der Nitrirung. Das Product wird in viel kaltes Wasser eingegossen, die als gelber Krystallbrei ausfallende Dinitroverbindung mit kaltem Wasser gewaschen und in feuchtem Zustande

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 335 (Ausz.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 773. — <sup>3)</sup> Dasselbst S. 774. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2683. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 412; vgl. auch Witt, folgende Abhandlung.

in kleinen Portionen mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Durch die hierbei frei werdende Wärme wird die Acetylgruppe abgespalten. Man erhitzt jedoch vortheilhaft noch etwas. Beim Eingießen der heißen Lösung in kaltes Wasser fällt das Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin als orangerother Brei aus. Die Ausbeute an rohem Dinitronaphthylamin ist fast die theoretische. Letzteres ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein. — Derselbe hat über das von Städel und Bauer<sup>1)</sup> beschriebene *m*-Mononitrophenylazodimethylamidobenzol,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , schon früher<sup>2)</sup> unter dem Namen *m*-Nitrobenzolazodimethylanilin bekannt, eingehend berichtet.

O. N. Witt<sup>3)</sup> hat das gewöhnliche, aus käuflichem Martiusgelb durch Lösen in siedendem Wasser und Fällen mit Salzsäure leicht rein zu erhaltende *Dinitro- $\alpha$ -naphtol*<sup>4)</sup> der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterworfen. Bei 170° erfolgte bereits eine Reaction, welche nach sechs- bis siebenstündigem Erhitzen auf 190 bis 200° beendet war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen, citronengelben Nadeln abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen. Sie schmolzen bei 239° und erwiesen sich als das *Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin* von Liebermann und Hammerschlag<sup>5)</sup>, für welches Diese den Schmelzpunkt 235° angaben. Durch Nitriren von Acet- $\alpha$ -naphthalid erhielt Derselbe das bei 247° schmelzende *Dinitroacet- $\alpha$ -naphthalid*<sup>5)</sup> und aus diesem durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° das Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin vom Schmelzpunkt 236°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz letzterer Körper bei 238 bis 239°. Er glich im Aussehen und Verhalten völlig dem aus Dinitro- $\alpha$ -naphtol erhaltenen Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin. — Aus dem *Acetyl-derivate* spaltet wässrige Kalilauge schon in der Kälte die Acetamidogruppe ab, unter Erzeugung von *Dinitro- $\alpha$ -naphtol*, dessen Kaliumsalz aus der rothen Lösung auskrystallisirt. — Wird Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin mit alkoholischem Ammoniak sechs bis acht Stunden lang auf 220° erhitzt, so geht es unter Stickstoff-

<sup>1)</sup> Dieser JB. weiter unten: Azoverbindungen (S. 1020). — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 827. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2032. — <sup>4)</sup> JB. f. 1867, 720. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 412.



entwicklung in Lösung. Der entstandene gelbe Körper löst sich in wässerigem Ammoniak und zeigt die Reactionen eines *Nitroamidonaphtols*. Näher untersucht wurde diese Verbindung nicht.

Nach E. Lellmann<sup>1)</sup> zeigt, entgegen den Befunden von Lawson<sup>2)</sup>, auch das  $\alpha$ - $\beta$ - $\sigma$ -Naphtylendiamin gegen Allylsenfö. l. das von Ersterem<sup>3)</sup> beschriebene Verhalten der *o*-Diamine. Bei schwachem Erwärmen der Base mit dem Senfö. l. löste sich erstere auf, anscheinend unter Eintreten einer Reaction. Beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Senfö. l. hinterblieb eine weisse, bei sehr hoher Temperatur schmelzende Masse. Gleichzeitig zeigte sich der Geruch des Diallylthioharnstoffs. Der mit heissem Alkohol gewaschene Rückstand enthielt Schwefel und löste sich leicht in warmer Natronlauge, lieferte aber auch bei längerem Kochen dieser Lösung mit essigsaurem Blei durchaus kein Schwefelblei. Zur Darstellung des *Diallylnaphtylendithioharnstoffs*,  $C_{10}H_6(NHCSNHC_3H_5)_2$ , wird eine alkoholische Lösung der Base mit etwas überschüssigem Allylsenfö. l. im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt, sodann der Alkohol verdunsten gelassen. Es resultirte der Harnstoff dabei in kleinen Warzen, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feine, seidenglänzende Nadeln übergingen. Beim Erhitzen des Körpers tritt von etwa 170° an Geruch nach Diallylthioharnstoff auf, unter Lockerwerden der Masse. Zur Erreichung der vollständigen Zersetzung wurde kurze Zeit auf 200° erhitzt. Die mit Alkohol wiederholt ausgekochte Substanz schmolz nicht im Schwefelsäurebade, sondern erst beim Erhitzen über freier Flamme. Lellmann hält diesen Körper für *Naphtylenthioharnstoff*,  $C_{10}H_6=[-NH-CS-NH-]$ . Auch mit Phenylsenfö. l. erzeugt das Naphtylendiamin leicht ein Additionsproduct. Beim Kochen der beiden Substanzen mit einander in alkoholischer Lösung fällt *Diphenylnaphtylendithioharnstoff*,  $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$ , als körnig krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag aus. Beim Erhitzen desselben auf 180 bis 200° sublimirt Diphenylthioharnstoff und es hinterbleibt obiger Naphthylenthioharnstoff. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

1) Ber. 1886, 808. — 2) JB. f. 1885, 1043. — 3) Dasselbst S. 860.

chung  $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2 = C_{10}H_6 = [-NH-CS-NH-] + CS(NHC_6H_5)_2$ .

H. Schiff<sup>1)</sup> machte weitere<sup>2)</sup> Mittheilungen über *Farbbasen* aus *Furfurol*. Von neuerdings hergestellten Basen aus je 1 Mol. Monamin und Furfurol hebt Er nur das mit  $\beta$ -Naphthylamin erhaltene  $\beta$ -*Furfuronaphtylin*,  $C_{10}H_7N=CHC_4H_3O$ , hervor. Das Hydrat des letzteren resultirt aus Furfurol und  $\beta$ -Naphthylamin als eine purpurfarbige, dicke Flüssigkeit, die in wenigen Minuten unter Wasserabgabe und Erwärmung die obige Base liefert. Diese erscheint aus Weingeist in farblosen, glänzenden, bei 85° schmelzenden Blättchen. Das *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{11}NO \cdot HCl$ , krystallisirt in goldgelben, in Weingeist mit tiefrother Farbe löslichen Nadeln. In höherer Temperatur geben die Base und das salzsaure Salz einen stark blau fluorescirenden Körper. — Ebenso wie früher aus Diphenylamin, wurden jetzt auch aus anderen *secundären aromatischen Monoaminen* — Alkylanilinen — Salze von Furfurolfarbbasen erhalten, so z. B. das *Dimethylanilinfurfurchlorhydrat*,  $C_5H_4O_2 = [C_6H_6(CH_3)N]_2 \cdot HCl$ , mit Hülfe von Monomethylanilin. Das Salz erscheint in schönen, violetten, bei 94° schmelzenden Krystallen, die sich mit tief carmoisinrother Farbe lösen. — *Aethylharnstoff* reagirt mit Furfurol sehr ähnlich wie gewöhnlicher Harnstoff<sup>3)</sup>. — In Abwesenheit wasserentziehender Mittel ergeben *tertiäre aromatische Basen* keine Furfurolfarbreaction. Bei der Bildung der von O. Fischer<sup>4)</sup> mit Dimethylanilin unter Anwendung von Chlorzink erhaltenen Furfurolbase,  $C_{21}H_{24}N_2O$ , findet Wasseraustritt statt. — In jene Furfurolbasen können auch gleichzeitig zwei verschiedene aromatische Amine eintreten und zwar zugleich primäre und secundäre Basen oder Mono- und Diamine. So wurden beispielsweise unter anderen die folgenden Verbindungen dargestellt: *Monomethylanilinfurfuranilinchlorhydrat*,  $C_5H_4O_2 = [-C_6H_7N, -C_6H_6(CH_3)N] \cdot HCl$ , *Benzidindifurfuranilinchlorhydrat*,  $(C_5H_4O_2)_2 \equiv [(C_6H_7N), =C_{12}H_{12}N_2] \cdot 2 HCl$ , *Toluylendiamindifurfuranilinchlorhydrat*,  $(C_5H_4O_2)_2 \equiv [2 C_6H_7N,$

1) Ber. 1886, 847. — 2) JB. f. 1879, 707 f. — 3) Vgl. JB. f. 1877, 1077. — 4) JB. f. 1878, 453.

$=C_7H_6(NH_2)_2] \cdot 2HCl$ . Diese und ähnliche Verbindungen entstehen durch directe Addition der Componenten. Sie sind fuchsinartig, grün bis broncefarbig, metallglänzend, lösen sich mit rother bis blauvioletter Farbe in Weingeist und krystallisiren aus letzterem wieder. Auch aus den gut krystallisirenden Anilinsalzen *aromatischer Amidosäuren* entstehen mit Furfurol hierher gehörige Basen. Dabei figurirt die Amidosäure selbst als zweites Basenmolekül. Hierher zu rechnen sind beispielsweise: *Anilinfurfurobenzamat*,  $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2, -C_6H_4(NH_2)CO_2H]$ , und *Anilinfurfuronaphthionat*,  $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2, -C_{10}H_6(NH_2)SO_3H]$ . Diese Verbindungen haben Charakter und Eigenschaften der mit zwei verschiedenen Aminen und Salzsäure erhaltenen Salze von Furfurolbasen. Die Metallsalze oder Aether der Amidosäuren ergeben mit einem Amin und Furfurol erst nach Säurezusatz die Farbreaction. *Amidodinitrophenol* (*Pikraminsäure*) reagirt nicht direct, aber in Form des Ammoniumsalzes mit Furfurol. Das entstehende *Ammoniumfurfuropikramat*,  $C_6H_2\equiv[-C_5H_4O_2NH_2, -(NO_2)_2, -ONH_4]$ , krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, welche sich oberhalb  $185^\circ$  zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Entzieht man das Ammoniak, selbst durch die schwächsten Säuren, so zerfällt die Verbindung in ihre Constituenten. *Pikraminsaures Ammonium* vereinigt sich auch mit anderen *Aldehyden* direct. Mit Acetanhydrid zersetzt, ergiebt das Ammoniumfurfuropikramat *Acetyldinitroamidophenol*,  $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2OC_2H_3O$ . Letzteres resultirt auch direct aus Pikraminsäure und wenig Essigsäureanhydrid. Es bildet kleine, fast farblose, bei  $193^\circ$  schmelzende, nicht in verdünntem, wässerigem Ammoniak lösliche Prismen. — *Pyroschleimsäure*, wie ihre Salze, *Pyromucamid*, *Anilinpyromucat* und *Pyromucanilid* (lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $123,5^\circ$ ), erzeugen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit anderen aromatischen Basen und mit Aminsäuren keine Farbstoffbasen. Andererseits werden solche geliefert mit *Thiofurfurol* und *Hydrofurfuramid*, nicht aber mit dem isomeren *Furfurin*. Dies zeigt, daß die Furfurangruppe bei der Farbstoffbildung nicht betheiligt ist und die Reaction ausschließlich in der Aldehydgruppe Platz greift, in welcher der doppelt gebundene Sauerstoff durch zwei aro-

matische Basengruppen ersetzt wird. Hiernach wären die Farbbasen aus Furfurol hinsichtlich ihrer Constitution dem Rosanilin und anderen derartigen Farbstoffbasen an die Seite zu stellen. — In einer weiteren Abhandlung nennt Derselbe<sup>1)</sup> behufs Abkürzung der Namen das *Furfuran*,  $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}$ , jetzt *Furan*.

Der ausgesprochene basische Charakter der Condensationsproducte von Furfurol und Aminen und der Umstand, daß bei verschiedenartigen Umsetzungen derselben das Furfurol und das Amin nicht zurückgebildet werden, sprechen für eine dem Rosanilin analoge Constitution jener Farbbasen, wie schon oben angedeutet wurde. Letztere wären danach auf ein *Furandiamidodiphenylmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ , zurückzuführen. Furfurol-derivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, zeigen keine Farbstoffreactionen mit Anilin und dessen Chlorhydrat, so z. B. *Furfurin*, *Furoin*, *Furil* u. s. w. *Hydrofurfuramid* und *Thiofurfurol* ergeben mit Anilin langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme Ammoniak beziehungsweise Schwefelwasserstoff und Furfurol. Beide Körper liefern daher mit Anilin die Farbreaction. *Furfurophenylhydrazid* verhält sich mit Anilin und Essig- oder Ameisensäure ebenso, während es mit Anilin allein oder in Gegenwart von Benzoë-, Pyroschleim-, Oxalsäure u. s. w. keine Reaction giebt. *Furfuralkohol*,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ , verhält sich dem Furfurol sehr ähnlich. Zur Darstellung des ersteren zersetzt man zweckmäfsig das Furfurol (10 g) mit wässriger Kalilauge (5 g Aetzkali und 10 ccm Wasser), löst den ausgeschiedenen Krystallbrei von pyroschleimsaurem Kalium in sehr wenig Wasser, sättigt mit Kohlensäure und zieht den Furfuralkohol mit Aether aus. Furfurolfreier Furfuralkohol giebt mit Amidobenzoësäure,  $\beta$ -Naphtylamin und schwefligsaurem Leukanilin keine Farbreaction mehr, wohl aber mit Anilin und salzsaurem Anilin. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung des Alkohols in Wasser fällt Anilin einen gelben, flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ . An der Luft färbt sich der Körper rothbraun. Alkohol nimmt ihn

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2153.

sehr leicht auf. Die mäßig concentrirte Lösung färbt sich mit salzsaurem Anilin tiefroth und scheidet rothgrüne Krystallschuppen von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_7N \cdot HCl$  ab. Diese bilden Furfuralkohol und Anilin nicht wieder zurück. — *Furfurol* (3,9 g) und Phosphorpentachlorid (10 g) wirken bei allmählichem Zusatze des letzteren unter Kühlen mit Eis ohne stürmische Reaction und ohne Salzsäureentwicklung auf einander ein. Die schwarzgrüne Flüssigkeit ergiebt nach einigen Stunden eine heftige Reaction unter Bildung einer schwarzen, glänzenden Masse. Das direct erhaltene Product löst sich in Aether, Benzin, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. *Furfuraldichlorid*,  $C_4H_3OCHCl_2$ , liefs sich aus diesen Lösungen nicht abscheiden. Die letzteren geben langsam ebenfalls jene schwarze Masse. Jene Lösungen reagiren heftig mit Anilinbasen, unter *Farbstoffherzeugung*. Mit Dimethylanilin liefern sie eine wenig beständige, blaue *Verbindung*. Die oben erwähnte schwarze Masse ist nach der Zersetzung mit Wasser in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Ihre Zusammensetzung nähert sich der Formel  $C_{10}H_6O_3 = 2C_5H_4O_2 - H_2O$ . Dies zeigt, daß der Sauerstoff der Furangruppe auch dem Phosphorpentachlorid widersteht.

A. Bernthsen <sup>1)</sup> beobachtete beim Hindurchleiten von *Anilindampf* durch glühende Röhren auch die Bildung einer dem Benzidin,  $C_{12}H_{12}N_2$ , *isomeren Base*. Zur Abscheidung der letzteren wurde das Rohdestillat zunächst vom Benzol befreit, dann das bis etwa 200° Uebergehende abdestillirt, um nochmals zu den Versuchen zu dienen, der über 200° siedende Theil mit Aether extrahirt und der Auszug mit Salzsäuregas gefällt. In dem Filtrate blieb neben anderen indifferenten Substanzen wesentlich Carbazol <sup>2)</sup>. Der Niederschlag hinterliefs bei wiederholtem Ausziehen mit viel heißer, verdünnter Salzsäure eine harzige Masse. Die Lösung ergab mit Natronlauge einen dunklen Niederschlag, welcher bei der fractionirten Destillation mit überhitztem Wasserdampf zunächst eine flüssige, anilinhaltige, später eine feste Base, zuletzt einen zähen Rückstand lieferte. Aus den Destillaten

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 420. — <sup>2)</sup> JB. f. 1862, 335.

wurden die Chlorhydrate dargestellt und letztere aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Ein anscheinend einheitliches Product zeigte die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$  und bildete kleine, grauweiße Blättchen. Die durch Ammoniak aus diesem Salze abgeschiedene feste Base,  $C_{12}H_{12}N_2$ , erschien aus viel heißem Wasser in schönen, irisirenden, weißen Blättchen. Sie ähnelt äußerlich sehr dem isomeren Benzidin und bildet auch ein schwer lösliches Sulfat. Ihr Schmelzpunkt ist  $125^\circ$ . Bernthsen nennt den Körper einstweilen *Isobenzidin*. Die wässrige Lösung des letzteren ergiebt mit Ferricyankalium, unterschiedlich vom Benzidin, in der Kälte keine Reaction und mit verdünntem Chlorwasser eine graubraune Färbung, während Benzidin damit der Reihe nach eine blaue, blaugrüne und rothe Lösung liefert. Die Schwefelkohlenstofflösung der Base giebt mit sehr schwachem Bromwasser zunächst eine röthliche, dann eine rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs, Benzidin dagegen zuerst eine dunkelblaue Färbung der wässrigen Lösung und einen blauen Niederschlag, später eine dunkelrothe Schwefelkohlenstofflösung. Concentrirte Salpetersäure färbt die Base, ohne viel davon aufzulösen, dunkelgrün-schwarz, während bei Benzidin eine gelbe Lösung mit weißer Fällung resultirt. Auch das Verhalten der beiden isomeren Basen gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein verschiedenartiges. — Die Mutterlauge vom salzsauren Isobenzidin lieferte durch Versetzen mit Alkali, Aufnehmen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren ein von  $220$  bis  $360^\circ$  siedendes *Basengemisch*. Die von  $240$  bis  $300^\circ$  (anscheinend chinolinhaltige) und die von  $300$  bis  $360^\circ$  übergehenden Fractionen erzeugten mit concentrirter Salzsäure in Nadeln resp. Blättchen krystallisirende feste Salze. Die oberhalb  $360^\circ$  destillirte Flüssigkeit erstarrte nicht mit Salzsäure. Jene festen *Chlorhydrate* bildeten krystallisirte *Quecksilberchloriddoppelsalze*, und zwar stellte das aus den Blättchen gewonnene atlasglänzende Blättchen, das aus den relativ etwas leichter löslichen Nadeln hervorgehende wieder schöne Nadeln vor. Die Menge des nadelförmigen Chlorhydrats und seines Quecksilberdoppelsalzes war für die Analyse nicht ausreichend. Aus dem anderen, in Blättchen resultirenden Doppelsalze gewann

Er durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Krystallisiren das Chlorhydrat jetzt in farblosen Tafelchen. Die nicht zu verdünnte Lösung wird durch starke Salzsäure krystallinisch gefällt, während mäßig concentrirte Salpetersäure Nadeln erzeugt. Bei der Oxydation der *Base* entsteht eine grün- oder braunschwarze, unlösliche Verbindung, so z. B. bei Zusatz von chromsaurem Kalium in der Kälte oder von Eisenchlorid in der Wärme zur neutralen Lösung des Chlorhydrats. Mit Platinchlorid entsteht ein hellgelber, rasch schwarz werdender, mit Jod-Jodkaliumlösung ein grünlichschwarzer, in der Wärme sich auflösender, beim Erkalten wieder ausfallender Niederschlag. Die freie Base liefs sich nur als farbloses Oel erhalten. — Unter den pyrogenen Umwandlungsproducten des Anilins liefs sich eine Verbindung  $C_6H_4=[\text{—}\underset{\text{—}}{\text{N}}\text{—}, \text{—}\underset{\text{—}}{\text{N}}\text{—}]=C_6H_4$  oder  $C_6H_4=[\text{—}\text{NH—}, \text{—}\text{NH—}]=C_6H_4$  nicht finden. Ebensowenig war die letztere Substanz aus *Di-o-diamidodiphenylamin*,  $NH(C_6H_4NH_2)_2$ , zu erhalten. — Was die Darstellung des letzteren anbelangt, so ging Bernthsen vom reinen (rothen) *Di-o-dinitrodiphenylamin* aus, welches Er aus dem Gemische mit der p-Verbindung, wie Witt und Nietzki <sup>1)</sup> durch Umkrystallisiren aus heifsem Anilin und Alkohol abschied. Um auch das (gelbe) *Di-p-dinitrodiphenylamin* <sup>1)</sup> rein zu gewinnen, ist das von Denselben vorgeschriebene Umkrystallisiren aus (Methylalkohol oder) Rohbenzol lästig und umständlich. Um kleine Mengen der p-Verbindung rein zu erhalten, genügt es nach Bernthsen, die Lösung des Rohgemisches der beiden Dinitrokörper in Aethylalkohol krystallisiren zu lassen. Anfangs scheidet sich aus der noch warmen Lösung nur oder fast nur das p-Derivat in schönen, langen, gelben, oft blau reflectirenden Nadeln aus, die für sich gesammelt werden. Darauf folgt ein Gemisch der beiden Dinitrokörper, welches wieder der Trennung mit Anilin unterzogen werden kann. Zinnchlorür und Salzsäure bewirken in alkoholischer Lösung schnell und glatt die Reduction der beiden Dinitrokörper. Das so erzeugte, durch Alkali gefällte *Di-o-diamidodiphenylamin* ergab ein relativ schwer lösliches *Chlorhydrat*,

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 444.



$C_{13}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$ , in glasglänzenden, dunkel gefärbten Prismen. Zur Reindarstellung der Base wurde nach Witt und Nietzki's Vorgange die Acetylverbindung bereitet und diese bei  $140^\circ$  mit Salzsäure wieder verseift. Das resultirende reine Chlorhydrat zeigte ebenfalls die obige Zusammensetzung.

E. v. Bandrowski<sup>1)</sup> hat *Diphenylamin* in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium oxydirt. 10 g der Base wurden mit 1 Liter 10procentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich in Portionen von je 25 ccm mit 4procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Das gelbrothe Filtrat enthielt nur Kohlen- und Oxalsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Trocknen mit kochendem Weingeist erschöpft, die Lösung eingengt, bei Winterkälte abgekühlt, um harzige Massen zu entfernen, viel Wasser zugesetzt und gelinde erwärmt. Es schied sich nach einiger Zeit ein braungelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das mit Alkohol erschöpfte Gemisch der Manganoxyde gab an Aether ein amorphes, braunes *Harz* ab. Man kann auch die Manganoxyde zuerst mit Aether ausziehen und aus dem Verdunstungsrückstande des letzteren mit kochendem Alkohol den krystallisirenden Körper extrahiren, wobei wiederum ein amorphes, braunes Harz ungelöst bleibt. Aus letzterem war nichts Krystallisirtes zu erhalten. Das Harz löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, fast nicht in Weingeist und Wasser. Es wurde einstweilen nicht weiter berücksichtigt. Das andere, krystallisirte Product bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist braungelbe, spiefsige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt  $176$  bis  $180^\circ$  und von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2$ . Es löste sich mit dunkelrother Farbe leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser. In concentrirten Lösungen giebt die Substanz mit Mineralsäuren eine intensiv fuchsin- bis violettrothe Färbung, die bald in Grünlichgelb umschlägt. Ueberschüssige Salpetersäure färbt den festen Körper schön fuchsin-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 375.

roth. Die Lösung wird rasch blasser und dann gelb, indem Chinon entsteht. Letzteres geht aus der Verbindung  $C_{18}H_{14}N_2$  auch durch kurzes Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure hervor. Durch Reduction einer alkalischen, alkoholischen Lösung des Körpers mit Zinkstaub im Wasserbade bis zur völligen Entfärbung entsteht eine *Verbindung*  $C_{18}H_{16}N_2$  (s. unten). Letztere scheidet sich beim Filtriren der Lösung in ausgekochtes Wasser als gelblicher bis röthlicher Niederschlag aus, der nach wiederholtem Krystallisiren aus Weingeist oder Ligroin silberglänzende, farblose, bei 127 bis 129° schmelzende Blätter bildet, die in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren. Der Körper löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwerer in selbst warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er zeigt die von Calm<sup>1)</sup> für das (bei 152° schmelzende) *Diphenyl-*p*-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ , angegebenen Farbenreactionen. Die beiden Substanzen zeigen aber in anderer Hinsicht manche Verschiedenheiten. Das aus dem Oxydationsproducte des Diphenylamins erhaltene Product  $C_{18}H_{16}N_2$  färbt sich in festem Zustande oder in Lösung an der Luft allmählich gelb. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salz-, Schwefelsäure u. s. w. nach einiger Zeit intensiv blau. Aus einer kalt gesättigten Lösung des Körpers in Eisessig scheidet sich nach Zusatz von 2 Mol. salpetrigsaurem Natrium in sehr concentrirter Lösung beim Stehen das *Dinitrosoderivat*,  $C_{18}H_{14}(NO)_2NO_2$ , in schön fahlgelben, glänzenden Blättchen aus, welche alle Eigenschaften des *Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamins*<sup>2)</sup> von Calm zeigten. Obiges Dinitrosoderivat ergab durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme wieder die Verbindung  $C_{18}H_{16}N_2$ . Nach v. Bاندrowski läßt sich die Verbindung  $C_{18}H_{16}N_2$  als ein *Diphenyl-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ , und ihre Muttersubstanz  $C_{18}N_{14}N_2$  als ein *Diphenylazophenyl*,  $C_6H_4=[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$ , auffassen. Dem entsprechend läßt sich der letztere Körper auch

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 921; vgl. auch die dort citirte Originalabhandlung. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1883, 921.

durch Oxydation eines Gemisches von je 1 Mol. *Anilin* und *Diphenylamin* mit übermangansaurem Kalium erhalten, und zwar in besserer Ausbeute als aus Diphenylamin allein.

A. Bernthsen <sup>1)</sup> fand eine neue Synthese des *Thiodiphenylamins*,  $C_6H_4=[-NH-, -S-]C_6H_4$  <sup>2)</sup>, welche darin besteht, gleiche Theile *o-Amidophenylmercaptan* und *Brenzkatechin* in geschlossenem Rohre etwa 30 Stunden auf 220 bis 240° zu erhitzen. Dabei entsteht viel Schwefelwasserstoff. Das Reactionsproduct liefert durch Auskochen mit Alkali und mit Säuren, sowie wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Petroleumäther und schliessliches Sublimiren das Thiodiphenylamin vom Schmelzpunkt 180°. Die Bildung des letzteren erfolgt im Sinne der Gleichung  $C_6H_4(NH_2, SH) + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4=[-NH-, -S-]C_6H_4 + 2H_2O$ . Diese Reaction spricht dafür, daß das Thiodiphenylamin ein Di-o-derivat sei.

C. Heydrich <sup>3)</sup> stellte einige weitere <sup>4)</sup> Derivate des *Triphenylamins*,  $N(C_6H_5)_3$ , dar. Wird die Base mit Chlorkohlenoxyd in geschlossenem Rohre vier Stunden hindurch auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht *salzsaures Hexaphenylrosanilin* (*salzsaures Hexaphenyltriamidotriphenylcarbinol*),  $C[C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3Cl$ . Dieses ist ein blauer, nicht in Wasser, leicht in Aceton und heissem Alkohol löslicher *Farbstoff*, der nicht krystallisirt zu erhalten war. Er wurde mit Aether ausgekocht, dann in Aceton gelöst und wurde das Filtrat verdampft. Die resultirende spröde, tief blaue Masse zeigte rothen Metallglanz. Reagiren Chlorkohlenoxyd und Triphenylamin bei 220° auf einander, so entsteht ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, blaues Product mit kupferrothem Metallglanz. Die alkoholische Lösung des Salzes läßt auf Ammoniakzusatz das *Hexaphenylrosanilin* (*Hexaphenyltriamidotriphenylcarbinol*),  $(OH)C[C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3$ , in weissen, harzigen Flocken ausfallen, welche durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden. Die Base wird von concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter, in Gegenwart von

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3255. — <sup>2)</sup> Derselbe, JB. f. 1883, 1819. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 758. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 923.

Alkohol mit rein blauer Farbe gelöst. Wasser scheidet das entstandene *Sulfat* in blauen Flocken ab. Mit Jodoform lieferte das Triphenylamin in Benzollösung bei vierstündigem Erhitzen in geschlossenem Rohre auf  $160^{\circ}$  einen, dem salzsauren Hexaphenylrosanilin ähnlichen blauen *Farbstoff*, dessen Untersuchung indessen unterblieb. — Derselbe stellte ferner noch einige weitere <sup>1)</sup> Derivate des *Triamidotriphenylamins*,  $N(C_6H_4NH_2)_3$ , dar. Das *Pikrat*,  $N(C_6H_4NH_2)_3 \cdot 3C_6H_2(NO_2)_3OH$ , fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Auflösung der Base in Alkohol in kleinen, verfilzten, grünlichgelben Nadeln aus, welche sich aus heißem Wasser umkrystallisiren lassen. Das *Chloroplatinat*,  $2[N(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3] \cdot 3PtCl_4$ , resultirt aus concentrirter Lösung in kleinen, in viel Wasser und Alkohol mit grünlicher Farbe löslichen Nadeln. Wird das Chlorhydrat mit überschüssigem Methylalkohol sechs Stunden hindurch auf 180 bis  $200^{\circ}$  erhitzt und dann der Methylalkohol verjagt, so hinterbleibt *Hexamethyltriamidotriphenylaminchlormethylat*,  $N[C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot CH_3Cl]_3$ , als braune Masse. Das daraus erhaltene *Chloroplatinat*,  $2N[C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot CH_3Cl]_3 \cdot 3PtCl_4$ , ist ein grünliches Pulver. Das Triamidotriphenylamin verändert sich, aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali ausgefällt, an der Luft nicht. Mit frisch gefälltem Manganhyperoxyd erzeugt es in salzsaurer Lösung in der Kälte sofort eine schön blaugrüne Färbung, die beim Erhitzen zerstört wird. Kaliumdichromat ruft eine intensiv blaue bis blaugrüne Färbung hervor. Beim Kochen scheidet sich sodann ein schmutziger Niederschlag ab und es resultirt eine schwach röthliche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung, die allmählich in Violett übergeht. Mit Eisessig und Chloranil erhitzt, liefert das Triamidotriphenylamin eine blaugrüne Färbung. Wendet man dagegen zu letzterer Reaction das salzsaure Triamidotriphenylamin an, so entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Der erzeugte *Farbstoff* giebt im Allgemeinen die Reactionen des *Safranins*, namentlich diejenige mit concentrirter Schwefelsäure. Alkalien entfärben die wässrige Lösung auch

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 924.

dieses Farbstoffes nicht. Letzterer ist bläulicher als das Safranin und fluorescirt nicht wie letzteres.

O. Fischer<sup>1)</sup> machte eine Notiz über die Reduction des *Hydrobenzamids*. Wird *Benzylidenanilin* mit Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung reducirt, so resultirt *Benzylanilin*. Hydrobenzamid liefert hingegen mit dieser Methode je nach der Art des Operirens verschiedene Producte. Wird in alkoholischer Lösung mit 3 procentigem Natriumamalgam oder bei nicht zu hoher Temperatur und in mäßig concentrirter Lösung mit Natrium reducirt, so entsteht eine secundäre Base. Diese bildet schöne weisse Krystalle und scheint *Benzylidendi-benzylimid*,  $C_6H_5CH(NHCH_2C_6H_5)_2$ , zu sein. Bei der energischen Reduction dieser Verbindung mit Natrium oder bei der Reduction des Hydrobenzamids unter Erwärmung und Anwendung des dreibis vierfachen der berechneten Menge Natrium bilden sich Toluol und *Benzylamin*,  $C_6H_5CH_2NH_2$ . Letzteres läßt sich in dieser Weise ziemlich bequem und in sehr guter Ausbeute darstellen. Zur Isolirung desselben verdünnt man mit Wasser, säuert schwach mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, macht durch Natronlauge alkalisch, zieht mit Aether aus und reinigt dessen Verdunstungsrückstand in gewohnter Weise durch fractionirte Destillation.

Ch. Ris<sup>2)</sup> studirte die Reactionsverhältnisse des  $\beta$ -*Dinaphtylamins*, welches bei der technischen Darstellung des  $\beta$ -*Naphtylamins* als Nebenproduct auftritt. Als  $\beta$ -Dinaphtylamin mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure acht Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzt wurde, fand keine Einwirkung statt. Nach gleich langem Erhitzen auf  $195$  bis  $205^\circ$  enthielt das erkaltete Reactionsproduct eine dunkle Krystallmasse neben einer gelblichen, mit vielen weissen Blättchen durchsetzten Flüssigkeit. Die Krystallisation gab an heisses Wasser  $\beta$ -*Mononaphtylamin* ab; dem Rückstand entzog kochende, verdünnte Natronlauge  $\beta$ -*Naphtol* unter Hinterlassung von unverändertem  $\beta$ -Dinaphtylamin. Die Reaction war also nach der Gleichung  $(C_{10}H_7)_2NH + H_2O = C_{10}H_7OH + C_{10}H_7NH_2$  verlaufen. Bei  $240^\circ$  lieferten 4 g  $\beta$ -Dinaphtylamin durch sechs-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 748. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2016.

stündiges Erhitzen mit 12 resp. 6 g concentrirter Salzsäure, neben nahezu je 2 g  $\beta$ -Naphthol, beziehungsweise 1,75 und 1,97 g  $\beta$ -Naphthylamin. Unter im Uebrigen gleichen Verhältnissen erzeugten 4 g  $\beta$ -Dinaphthylamin mit 7 g 12 procentiger Salzsäure 1,95 bis 1,96 g  $\beta$ -Naphthylamin neben 1,97 und 1,95 g  $\beta$ -Naphthol. Auch bei achtstündigem Erhitzen des  $\beta$ -Dinaphthylamins mit 2 Thln. Chlorzinkammoniak und 2 Thln. Chlorammonium auf  $370^{\circ}$  entstand  $\beta$ -Naphthylamin. 14 resp. 7 g der secundären Base gaben 5 resp. 2,52 g primäres Amin oder 35,7 resp. 36 Proc. vom Gewichte des  $\beta$ -Dinaphthylamins. Die Reaktionsgleichung ist  $(C_{10}H_7)_2NH + NH_3 = 2C_{10}H_7NH_2$ . Chlorammonium (3 Thle.) allein reagirt auf  $\beta$ -Dinaphthylamin (1 Thl.) bei  $300^{\circ}$  nicht, bei achtstündigem Erhitzen auf  $370^{\circ}$  schwach, aber unter Bildung von etwas  $\beta$ -Naphthylamin.

Derselbe <sup>1)</sup> erhielt *Thio- $\beta$ -dinaphthylamin*,  $C_{10}H_6=[-NH-, -S-] = C_{10}H_6$ , durch allmähliches Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphthylamin (10 Thln.) mit Schwefel (2,4 Thln.) auf  $250^{\circ}$  und (etwa 10 stündige) Erhaltung dieser Temperatur, bis keine Reaction mehr stattfand. Die Schmelze wurde in viel warmem Benzol gelöst, die Lösung zur Entfernung von etwas unverändertem Schwefel anhaltend mit Kupferpulver gekocht und die aus dem Filtrate beim Erkalten sich in Nadeln abscheidende Masse nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper erscheint aus warmem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Cumol in schwach gelbgrünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Derselbe löst sich leicht in kochendem Benzol und namentlich Cumol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig. Dieses Thio- $\beta$ -dinaphthylamin bräunt sich gegen  $232^{\circ}$  schwach und schmilzt bei  $236^{\circ}$ . In starker Hitze entwickelt es Schwefelwasserstoff und verkohlt total. Verdünnte Säuren nehmen es nicht auf. Die violette Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur von Salpetersäure tiefblau und bleibt auch bei Wasserbadhitze so. Durch Eingießen der blauen Flüssigkeit in Wasser resultirt ein schmutzigrothes Gemisch, das nach einiger Zeit röthlichgraue Flocken absetzt und später farblos wird. Mischt man Thio- $\beta$ -dinaphthylamin mit

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2240.

gelben, glänzenden, bei  $188^{\circ}$  schmelzenden, leicht in heißem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure giebt es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Eingießen in Wasser rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken abscheidet. Trägt man das Mononitroderivat in eine auf  $50$  bis  $60^{\circ}$  erwärmte Mischung von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Eisessig ein, oder erwärmt man eine mit 80 g concentrirter Salpetersäure versetzte Lösung von 10 g  $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig auf  $160^{\circ}$ , so erstarrt das Ganze zu einem Brei aus feinen, hellgelben Nadelchen von *Dinitrodinaphtyl*,  $[-C_{10}H_6NO_2]_2$ . Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei  $280^{\circ}$  und löst sich selbst in kochendem Benzol, Xylol und Eisessig nur sehr schwer, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht auf. — Durch Vertheilen des Körpers (10 g) in Eisessig (200 ccm), Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure zu der kochenden Flüssigkeit und allmähliches Eintragen von Zinkstaub (50 g) wurde das neue *Diamidodinaphtyl* gebildet, dessen *Chlorhydrat*,  $(-C_{10}H_6NH_2 \cdot HCl)_2$ , sich durch concentrirte Salzsäure ausfällen und aus heißem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren liefs. Die erhaltenen farblosen Nadelchen waren leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich. Beim Liegen an der Luft wurden sie rasch grün. Die freie Base liefs sich seither nicht isoliren. Dagegen schied sich, nach Kochen des salzsauren Salzes mit Acetanhydrid und geschmolzenem essigsauerm Natrium, beim Eingießen in Wasser das *Diacetylderivat*,  $(-C_{10}H_6NHC_2H_3O)_2$ , in fast farblosen Nadelchen aus, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich waren und oberhalb  $300^{\circ}$  schmolzen. Aus einer Lösung des Chlorhydrats fallen auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraune, bronceglänzende Nadelchen einer Verbindung  $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$  aus, die schwer in kaltem und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich ist. Es scheint *salzsaures Diimidodinaphtyl*,  $(-C_{10}H_6NH \cdot HCl)_2$ , vorgelegen zu haben. Der Körper geht bei der Reduction durch Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w. wieder in das salzsaure Diamidodinaphtyl über. Aus einer Lösung des letzteren fällen wenig verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdi-



chromat einen braunen Niederschlag des *Chromäts*. Dieses liefert schon durch Kochen mit Wasser Phtalsäure. Ein *Diazoderivat* war seither nicht zu erhalten, sondern es entstand in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium das Diimidodinaphtyl.

C. L. Jackson und J. F. Wing<sup>1)</sup> liessen Natrium auf *Tribenzylamin* einwirken. Als die Base mit etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Thl. Natrium erhitzt wurde, färbte sich letzteres von 150 bis 160° ab intensiv purpurroth, welche Färbung bei 190 bis 200° ihr Maximum erreichte. Nachdem die Masse zwei bis drei Stunden auf letzterer Temperatur gehalten worden war, resultirten als Producte ein aus Benzol und Toluol bestehendes Destillat (48 bis 56 Proc. von Tribenzylamin) und ein schwarzer, geschmolzener Rückstand. Letzterer enthielt unverändertes Tribenzylamin und Natrium neben Cyannatrium, *Lophin* und einer blauen *Base*, die ein gelbes und anscheinend auch ein röthliches *Chlorid* bildet. Ausserdem wurde eine braune Substanz angetroffen, welche aus der gefärbten Base durch Reduction hervorgegangen zu sein scheint. Das *Lophin* konnte hier nicht nur durch den Einfluss der Wärme aus Tribenzylamin gebildet worden sein, da letzteres selbst bei 230° völlig unverändert bleibt. — *Dimethylbenzylamin* liefert unter obigen Bedingungen eine gefärbte Substanz, *Dimethylanilin* dagegen nicht.

A. Marquardt<sup>2)</sup> stellte einige Derivate des *Tribenzylamins*,  $(C_7H_7)_3N$ , dar, und zwar speciell die Additionsproducte des letzteren mit Jodalkylen und die daraus hervorgehenden Ammoniumbasen. Lässt man Tribenzylamin mit Jodmethyl längere Zeit in Berührung oder erhitzt man die beiden Körper auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohre zusammen, so resultirt *Tribenzylmethylanmoniumjodid*,  $(C_7H_7)_3N \cdot CH_3J$ , in Krystallen, welche, nach dem Waschen mit Aether aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, bei 184° schmelzende Nadeln zeigen. Diese lösen sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, aus welchem letzteren sich Blättchen ausscheiden. Die heisse wässerige Lösung des Jodmethylats giebt mit feuchtem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 900. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1027.

Silberoxyd leicht *Tribenzylmethyllummoniumhydrat*,  $(C_7H_7)_3N \cdot CH_3OH$ , welches nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade als strahlig-krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse hinterbleibt. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfließlich. Aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung fällt Platinchlorid das *Doppelsalz*,  $[(C_7H_7)_3N \cdot CH_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , als orange-farbenen Niederschlag, der bei  $197^\circ$  schmilzt, sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, nur etwas in heißem Wasser löst. Wird die Ammoniumbase erhitzt, so zerfällt sie in Tribenzylamin und Methylalkohol. Bei längerem Erhitzen des Tribenzylamins mit Jodmethylüberschuß im zugeschmolzenen Rohre auf  $150^\circ$  werden die Benzylreste sämmtlich durch Methyl ersetzt, indem nach der Gleichung  $(C_7H_7)_3N + 4CH_3J = 3C_7H_7J + (CH_3)_4NJ$  sich Benzyljodid und Tetramethylammoniumjodid bilden. — *Tribenzyläthylammoniumjodid*,  $(C_7H_7)_3N \cdot C_2H_5J$ <sup>1)</sup>, wurde analog dem Methyl-derivate dargestellt. Es bildet farblose, rhombische, bei  $190^\circ$  schmelzende Krystalle, die Alkohol und heißes Wasser ziemlich leicht lösen. Wird Tribenzylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht Benzyljodid und es werden, je nach der Reactionstemperatur, alle oder nur einige der Benzylreste durch Aethyl vertreten. *Tribenzylisopropylammoniumjodid*,  $(C_7H_7)_3N \cdot CH(CH_3)_2J$ , wurde bei einer Temperatur von  $120^\circ$  im geschlossenen Rohre dargestellt. Das mit Aether gewaschene Rohproduct erschien aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $170^\circ$ . Heißes Wasser nimmt es nur schwer auf, ebenso Alkohol. Beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Normalpropyljodid entsteht nicht das Additionsproduct, sondern je nach der Temperatur Benzyltripropylammoniumjodid oder Tetrapropylammoniumjodid oder auch beide neben einander. Die Trennung der zwei Körper von einander gelang nur schwierig. Tribenzylamin und Benzylchlorid liefern beim Erhitzen mit einander nicht das entsprechende Additionsproduct. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$  erfolgt keine Einwirkung und bei  $150^\circ$  erfolgt Verharzung unter Bildung von salzsaurem Tribenzyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 757 (Vasca-Lanza).

amin und vorwiegend *salzsaurem Dibenzylamin*. Das letztere wird, durch die aus dem Benzylchlorid hervorgehende Salzsäure, aus dem Tribenzylamin nach der folgenden Gleichung<sup>1)</sup> gebildet:  $(C_7H_7)_3N + 2HCl = (C_7H_7)_2NH \cdot HCl + C_6H_5CH_3$ . — Trägt man Tribenzylamin (1 Thl.) in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure (2 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (5 Thln.) unter Abkühlen ein und gießt die klare Lösung in viel Eiswasser, so fällt ein gelber, aus zwei Nitroverbindungen bestehender Niederschlag aus. Diese letzteren lassen sich durch Alkohol von einander trennen. Die eine ist in solchem beim Kochen löslich und scheidet sich, verunreinigt durch eine kleine Menge der zweiten Verbindung, in der Kälte als zähe, harzige Masse wieder aus, deren Reinigung nicht gelang. Die in Alkohol nicht lösliche zweite Nitroverbindung krystallisirt aus heißem Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 159° und von der Zusammensetzung  $(C_7H_6NO_2)_3N$ . Der Körper löst sich nicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Er ist vielleicht mit dem von Strakosch<sup>2)</sup> beschriebenen *Trinitrotribenzylamin* identisch.

Nach H. Wichelhaus<sup>3)</sup> ist die völlige Trennung der verschiedenen im gewöhnlichen *Methylviolett* (aus reinem Dimethylanilin) enthaltenen Basen<sup>4)</sup> von einander durch Petroleumäther mühsam. Nach dieser Trennungsmethode würden die beiden früher<sup>5)</sup> erwähnten Basen nahezu in gleicher Menge vorliegen, jedoch unter schwachem Ueberwiegen der nicht krystallisirenden, in Petroleumäther unlöslichen. — Diese letztere, also der Hauptbestandtheil der *Methylviolettbasen*, ergiebt mit Salzsäure eine rothviolette Lösung, die intensiv violett, mit röthlichbrauner Nüance färbt. Die *Salze* der Base sind messing- bis kupferfarbige, glänzende, nicht krystallisirbare Massen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht eine weißse, amorphe, sehr leicht verharzende, bei Luftzutritt sich rasch violett fär-

---

<sup>1)</sup> Dieselbe ist hier wie im Original unrichtig (F.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 711 (dort tertiäres Nitrobenzylamin genannt). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 107. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1802.

bende *Leukobase*. Kocht man das Chlorid der Farbbase mit überschüssiger Salzsäure unter Ersatz der verdampfenden Säure etwa 200 Stunden am Rückflusskühler, so erfolgt eine glatte Zersetzung. Man stumpft zur Isolirung der entstandenen Producte die Hauptmenge der Säure ab und verdünnt stark mit Wasser, wodurch eine krystallinische, basische Fällung entsteht, während im Filtrate Dimethylanilin enthalten ist. Der Niederschlag bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol kleine, weisse, warzenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  und von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_2O$ . Diese *Base* erzeugt mit Platinchlorid ein krystallinisches *Chloroplatinat* und ergiebt bei der Reduction ein *Hydrol*. Wichelhaus schreibt der Base die Constitution  $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)H]$  eines *Trimethyldiamidobenzophenons* zu. Aus diesem resp. aus seinem Hydrol und Dimethylanilin würde sich aber nach einem Patente<sup>1)</sup> der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Farbbase Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol ableiten, nach:  $C_{16}H_{18}N_2O + C_9H_{11}N = C_{25}H_{31}N_3O$ . Die nicht krystallisirende Base aus Methylviolett wäre demnach *Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol*. — Der nochmals sorgfältig gereinigte, krystallisirende, zweite<sup>2)</sup> basische Bestandtheil des Methylvioletts stellte meßbare, monosymmetrische Krystalle und weniger gut bestimmte Prismen vor, über welche bereits<sup>3)</sup> berichtet wurde und die bei  $196$  bis  $197^{\circ}$  schmelzen. Die zuerst erwähnten, großen Krystalle lösen sich ungefähr gleich leicht in Aether, Aceton und Petroleumäther, schwerer in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol umkrystallisirt, geben sie lange, büschelig gruppirte Nadeln, die in Folge des Verlustes von Krystallbenzol rasch verwittern. Der Körper schmilzt bei  $195^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung  $C_{25}H_{31}N_3O$ . Die *Salze* der Base krystallisiren sehr gut und färben blauviolett. Das trockene *Chlorid* und *Sulfat* sind messinggelb, das *Nitrat* cantharidengrün gefärbt. Bei der leicht erfolgenden Spaltung durch Salzsäure entstehen in kurzer Zeit Dimethylanilin und *Tetramethyldiamidobenzophenon*,  $C_{17}H_{20}N_2O$ , vom

1) JB. f. 1884, 1866. — 2) JB. f. 1883, 1802. — 3) JB. f. 1885, 2221.

Schmelzpunkt  $178^{\circ}$  <sup>1)</sup>). Hiernach ist die im gewöhnlichen Methylviolett enthaltene krystallisirbare Base, welche mit Dimethylanilin und Chloranil <sup>2)</sup> vorwiegend entsteht, und deren zweckmässigste Darstellungsweise auf der Anwendung von Chlorkohlenoxyd [vgl. die Patente <sup>3)</sup> der Badischen Anilin- und Sodafabrik] beruht, *Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol*. Messungen an Krystallen der Chloride verschiedenen Ursprunges stimmten zu Hofmann's <sup>4)</sup> Mittheilungen über krystallisirtes Methylviolett. — Bei der Zersetzung von *Pararosanilin*,  $C_{19}H_{19}N_3O$ , und *Rosanilin*,  $C_{20}H_{21}N_3O$ , durch Salzsäure in der obigen Weise entstehen nicht zwei verschiedene Amidoketone, sondern in beiden Fällen bildet sich das gleiche (neue) *Diamidobenzophenon*,  $CO(C_6H_4NH_2)_2$ , im ersteren neben Anilin, im letzteren neben o-Toluidin. Dieses Amidoketon löst sich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und erscheint aus Alkohol in schönen, farblosen, an der Luft rosa werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $237^{\circ}$ . Zur Isolirung der Base destillirt man das Reactionsproduct mit Alkali und Wasserdampf, löst das rückständige basische Product in nur so viel verdünnter Schwefelsäure, daß eine neutrale Flüssigkeit resultirt, dampft ein und läßt krystallisiren. Es scheidet sich alsdann das *Sulfat*,  $C_{13}H_{13}N_2O \cdot H_2SO_4$ , des Amidoketons in grofsen, hellbraunen, platten Nadeln aus. Das *Chlorhydrat* krystallisirt im Exsiccator in grofsen, platten Tafeln.

B. Rathke <sup>5)</sup> bemerkt, dass Er die der Farbenfabrik, vorm. Fr. Bayer u. Co. patentirte <sup>6)</sup> Erzeugung von *Methylviolett* aus Dimethylanilin mit Hülfe von *Per-(Tetra-)chlormethylmercaptan* schon früher gekannt, aber nicht veröffentlicht habe, weil die Ausbeute und die Beschaffenheit des Productes nicht befriedigend waren. Auch bei Variirung der Versuchsbedingungen fielen die Resultate ungünstig aus. Als gemäß obiger Patentvorschrift 1 Thl. Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit 2 Thln. Dimethylanilin (ziemlich genau 3 Mol.) zusammengebracht wurden, erfolgte in der Kälte

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 494. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 1169; f. 1880, 1381; f. 1881, 1334; f. 1883, 1802. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1798; f. 1884, 1858, 1864. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 27. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 397. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 2222.

nur eine sehr langsame und unvollständige Einwirkung, dagegen bei Wasserbadtemperatur eine äußerst heftige Reaction. Anscheinend fallen die Resultate günstiger aus, wenn in der Kälte Aluminiumchlorid zugesetzt wird. Es findet dabei eine Selbsterhitzung statt, welche durch allmählichen Zusatz des Chloraluminiums sich einigermaßen reguliren läßt. Die beim Erkalten erstarrende Masse zeigt keinen Mercaptangeruch mehr. Beim Auskochen mit Wasser hinterbleiben grüne, theerige Massen, die sich schwer entfernen lassen. Ihre Menge ist bei Weglassen des Aluminiumchlorids viel bedeutender. Diese theerigen Substanzen haben basischen Charakter, indem sie von starker Salzsäure fast vollständig aufgenommen werden. Freier Schwefel tritt bei jener Reaction nicht auf. Aus der von den Theermassen abfiltrirten, wässerigen Lösung ergaben sich in sehr geringer Menge schöne, goldglänzende Nadeln von Methylviolett, aus welchen sich die Leukobase (Hexamethylparaleukanilin <sup>1)</sup>) vom Schmelzpunkt 172 bis 173° erhalten liefs. Die Mutterlauge von den Krystallen lieferte durch Aussalzen u. s. w. noch eine weitere Menge von Methylviolett. Von den Nebenproducten der Reaction wurden in dieser Mutterlauge und in jenen theerigen Massen bis jetzt *geschwefeltes Dimethylanilin* (*Tetramethylthioanilin* <sup>2)</sup>) und Leukoviolett identificirt. Den Angaben Tursini's <sup>2)</sup> über das Tetramethylthioanilin fügt Rathke noch die folgenden hinzu. Die Base löst sich schwer in Ligroin und kann durch letzteres aus ihrer Schwefelkohlenstofflösung gefällt werden. Verdünnte Essigsäure nimmt sie leicht auf. Essigsäures Natrium schlägt sie aus den Auflösungen ihrer Salze nieder. Mit Eisessig und Mangan- oder Bleihyperoxyd giebt die Base schon in der Kälte sofort eine tiefblaue Färbung. Die Base wurde nur aus den Mutterlaugen vom Methylviolett abgeschieden, indessen zeigten auch die theerigen Massen die erwähnte Farbenreaction. — Aus dem in der Methylviolett-mutterlauge vorgefundenen *Leukoviolett* liefs sich weder Hexa- noch Pentamethyleukanilin rein darstellen. Seine farblose Lösung in Eisessig lieferte mit Braunstein eine etwas röthlichere Fär-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 928. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 670.

bung, als solche dem Krystallviolett eigen ist. Rathke ist der Meinung, daß dieser Proceß zur Darstellung des Methylvioletts keine befriedigenden Resultate ergeben könne. — Das *Tetramethylthioanilin* erzeugte mit salpetriger Säure keinen Farbstoff, sondern eine gelbe *Nitroso-* oder *Nitroverbindung*. — Zum Schlusse macht Derselbe noch die folgende Mittheilung. Als einmal das Perchlormethylmercaptan zunächst mit Chloraluminium allein versetzt wurde, wobei sich unter Selbsterhitzung eine salbenartige Masse bildete, und dann erst das Dimethylanilin hinzukam, ergab sich nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade, wobei kein Chlorkohlenstoff auftrat, sowie späterem Erwärmen mit Wasser *Tetrachlorkohlenstoff*. Letzterer mußte aus einer Aluminiumverbindung durch Wasser abgeschieden worden sein.

Die Abhandlung von A. Bernthsen über *Methylenblau*, welche schon im vorigen Jahresberichte<sup>1)</sup> besprochen wurde, ist auch in einem anderen Journale<sup>2)</sup> erschienen.

R. Möhlau<sup>3)</sup> fand eine neue<sup>4)</sup> Methode zur Darstellung des *Acridins*, welche in der Condensation von Anilin mit einem o-Derivate des Benzols besteht. *Anilin* (1 Thl.) wurde mit Chlorzink (2,3 Thln.) und *Salicylaldehyd* (1,3 Thln.) 15 Stunden am Rückflusskühler auf 260° erhitzt. Die mit Natronlauge behandelte und mit Wasser gewaschene, sodann bei 100° getrocknete Schmelze gab durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Destillation des alkalisch gemachten Filtrates mit

Wasserdampf neben etwas Anilin das *Acridin*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$ ,

welches sich aus dem Destillate in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 107° abschied. Die weitere Identificirung der Verbindung geschah durch Darstellung des *Platindoppelsalzes*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , welches gelbe mikroskopische Nadelchen bildete, und des *Sulfits*<sup>5)</sup>, sowie durch Untersuchung der physiologischen Wirkung der Base. Die Ausbeute an Acridin betrug

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 2223. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [3] 16, 593. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2451. — <sup>4)</sup> JB. f. 1870, 777; f. 1883, 678; f. 1884, 676. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 683.



nur 0,5 Proc. vom Gewichte der Ausgangsmaterialien. — Auch *p*-Oxybenzaldehyd und Benzaldehyd lieferten unter gleichen Umständen wie der Salicylaldehyd, Acridin.

J. Walter<sup>1)</sup> hat bei der Fabrikation des *Diphenylamins* das Auftreten von *Acridin* beobachtet. Das letztere sammelt sich beim Destilliren des Rohproductes in den zuletzt übergehenden Antheilen an. Zur Isolirung des Acridins wurde diese Fraction mit concentrirter Salzsäure erwärmt, viel kaltes Wasser hinzugefügt, ausfallende Schmiere abgezogen und die Lösung mit Natronlauge fractionirt gefällt. Die über Nacht fest gewordenen Abscheidungen behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Natriumdichromat, zersetzt das ausfallende chromsaure Acridin mit Ammoniak und nimmt die freie Base mit kochendem Wasser auf, aus welchem sie beim Erkalten auskrystallisirt. Walter glaubt, daß in diesem Falle das Acridin aus *o*-Tolylphenylamin entstanden sei<sup>2)</sup>, welches letztere einem geringen Gehalte des Anilins an *o*-Toluidin seine Bildung verdanke.

F. Jourdan's<sup>3)</sup> Arbeit über Synthesen von Derivaten des *Hydroacridins* und *Acridins* ist auch in ein anderes Journal<sup>4)</sup> übergegangen.

A. Bernthsen und A. Osann<sup>5)</sup> berichteten über die Krystallform einiger *Acridinderivate*. *Methylphenylacridiniumjodid*,  $C_6H_5C \equiv [-C_6H_4\overset{+}{N}(CH_3, J)-C_6H_4-]$ <sup>6)</sup>, bildet grofse, schwarze, glasglänzende, monokline Prismen:  $a : b : c$  ist  $= 1,1872 : 1 : 0,79235$ ,  $\beta = 76^\circ 31' 20''$ . Von Flächen wurden beobachtet:  $\infty P$ ,  $-P\acute{\omega}$ ,  $-P\frac{1}{\infty}$  und  $\infty P\frac{1}{2}$ . Die Fundamentwinkel waren  $\infty P : \infty P = 82^\circ 03' 30''$ ,  $\infty P$  (vorn) :  $-P\acute{\omega} = 54^\circ 26'$  und  $\infty P$  (hinten) :  $-P\acute{\omega} = 70^\circ 09'$ . Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem Prisma  $\infty P$ . Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. — *Methylphenylacri-*

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 134 (3). — <sup>2)</sup> Graebe, JB. f. 1884, 676. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 929. — <sup>4)</sup> Monit. scient. [3] 16, 1249. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 425. — <sup>6)</sup> JB. f. 1883, 680.

*diniumhydroxyd*,  $C_6H_5C \equiv [-C_6H_4\overset{|}{N}(CH_3, OH)-C_6H_4-]$  <sup>1)</sup>, lieferte nur annähernde krystallographische Messungen zu. Das System ist das trikline. Da nur wenige Flächen vorhanden waren, so war eine Berechnung des Axenverhältnisses unmöglich. — *Methylacridin*,  $CH_3C \equiv [-C_6H_4-\overset{|}{N}-C_6H_4-]$  <sup>2)</sup>, krystallisiert aus Alkohol quadratisch.  $a : c = 1 : 0,23977$ . Gewöhnlich sind die Formen  $\infty P \infty$ ,  $\infty P$  und  $P$  vertreten. Die Doppelbrechung ist eine starke.

Die Abhandlung von Ad. Claus und C. Nicolaysen <sup>3)</sup> über *Phenylacridin* ist auch an anderer Stelle <sup>4)</sup> erschienen.

J. H. Reed <sup>5)</sup> erhielt bei der Einwirkung von *Methylal* und *Aceton* auf  $\beta$ -*Naphtylamin* in Gegenwart von Salzsäure neben sehr wenig *Methylnaphtochinolin* beträchtliche Mengen  $\beta$ -*Naphtacridin*,  $C_{10}H_6 = [-\underset{\text{N}}{\text{N}}-, -\underset{\text{CH}}{\text{CH}}-] = C_{10}H_6$ . Letzteres erscheint aus Aceton in langen, strohgelben, bei 216° schmelzenden Nadeln. — *Anilin* gab mit Methylal ein weißes Product von den Eigenschaften des *Hydroacridins*.

E. Bornemann <sup>6)</sup> machte eine Notiz über die Skraup'sche *Chinolinsynthese*. La Coste <sup>7)</sup> konnte zwar aus *o*- und *p*-, nicht aber aus *m*-*Mononitroanilin* das entsprechende *Nitrochinolin* erhalten, indem im letzteren Falle beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure *m*-*Phenanthrolin* <sup>8)</sup>,  $C_{12}H_9N_2$ , neben wenig *Oxyphenanthrolin* resultierte. *o*- und *p*-*Nitranilin* ergaben bei gleicher Behandlung keine *Phenanthroline*. Bornemann hat nun bei der Darstellung von *p*-*Mononitrochinolin* aus 50 g *p*-*Nitranilin* etwa 2,5 g des *p*-*Phenanthrolins* oder *Pseudophenanthrolins*,  $C_{12}H_9N_2$ , gewonnen, welches Skraup und Vortmann <sup>9)</sup> aus reinem *p*-*Phenylendiamin* durch Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt hatten. Zur Isolirung des *Pseudophenanthrolins* krystallisierte Bornemann das Reactionsproduct aus kochendem Wasser um, kochte es darauf mit Alkohol und Thierkohle, und fällte aus dem Filtrate das *p*-*Nitrochinolin*

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 681; f. 1884, 683; f. 1885, 940. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 678. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 934. — <sup>4)</sup> Monit. scientif. [3] 16, 1245. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 160. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 2377. — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 1315. — <sup>8)</sup> JB. f. 1882, 525. — <sup>9)</sup> JB. f. 1883, 744.

durch Wasser. Die Mutterlauge lieferte später das *Hydrat*<sup>1)</sup> des Pseudophenanthrolins in gefärbten dicken Nadeln, die aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurden.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner<sup>2)</sup> besprachen die Constitution einiger *Chinolinderivate*. — Die Cinchoninsäure<sup>3)</sup> ist bekanntlich die p- oder  $\gamma$ -, die Chinaldinsäure<sup>4)</sup> die o- oder  $\alpha$ - und die durch Erhitzen der Acridinsäure von Graebe und Caro<sup>5)</sup> hervorgehende *Chinolinmonocarbonsäure*<sup>6)</sup> die m- oder  $\beta$ -*Chinolinmonocarbonsäure*. Diese drei Säuren (Benzochinolincarbonsäuren) enthalten das Carboxyl an den Pyridinring gelagert. Von zwei der drei bekannten<sup>7)</sup> Chinolinmonocarbonsäuren (Chinolinbenzcarbonsäuren), welche das Carboxyl an den Benzolrest gelagert enthalten, kannte man bereits die Constitution genau. Es sind dies die  $\alpha$ - oder o- und die  $\gamma$ - oder p-Chinolinbenzcarbonsäuren, welche mit Hülfe der Glycerinreaction aus o- resp. p-Amidobenzoësäure entstehen. Die Constitution der sogenannten m-*Chinolinbenzmonocarbonsäure*<sup>8)</sup> aus Glycerin und m-Amidobenzoësäure war noch unsicher. — Skraup und Brunner haben nun die bekannten *Toluchinoline* (*Methylchinoline*) oxydirt und aus o-<sup>9)</sup> und p-*Toluchinolin*<sup>10)</sup> ausschliesslich o- resp. p-*Chinolinbenzmonocarbonsäure* erhalten. — Verschiedenartige Resultate ergaben aber die Versuche mit dem sogenannten m-*Toluchinolin*<sup>11)</sup> aus m-*Amidotoluol*, welches jetzt mittelst o-Nitrophenol dargestellt wurde. Zur Reinigung ist das in üblicher Weise gereinigte Oel in alkoholischer Lösung in das saure Sulfat<sup>11)</sup> überzuführen. Aus diesem und aus der Mutterlauge entstanden zwei verschiedene Toluchinoline. Die Siedepunkte der letzteren waren fast die gleichen, nämlich beziehungsweise 250° und 250 bis 252°. Auch die *Chloroplatinate* schmolzen bei der nämlichen Temperatur (223 bis 224°) und hatten dieselbe Zusammensetzung,  $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ . Dagegen schmolz das *Pikrat* der ersteren *Base* bei 237°, dasjenige der zweiten

---

1) JB. f. 1883, 744. — 2) Monatsh. Chem. 7, 139. — 3) JB. f. 1883, 1213. — 4) JB. f. 1883, 1325. — 5) JB. f. 1880, 545. — 6) JB. f. 1883, 1210 ( $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure). — 7) Skraup und Schlosser, JB. f. 1881, 912 f. — 8) JB. f. 1881, 912 f. — 9) JB. f. 1881, 910. — 10) JB. f. 1881, 911. — 11) JB. f. 1882, 1080.

aber bei niedrigerer Temperatur und nur allmählich. Das *Pikrat* der zweiten *Base* lieferte durch systematisches Umkrystallisiren aus Alkohol ein leichter lösliches Salz vom Schmelzpunkt 197 bis 198° und das obige, viel schwerer lösliche vom Schmelzpunkt 237°. Das aus dem sauren Sulfate erhaltene *Chromat* löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser und schmilzt bei 88 bis 90°. Das aus den höchst siedenden Theilen der Mutterlaugenbase dargestellte *Chromat* ist leicht löslich. Das dem bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Pikrate zu Grunde liegende *Toluchinolin* konnte nicht isolirt werden. Das früher von Skraup<sup>1)</sup> als m-Derivat beschriebene Toluchinolin aus m-Toluidin gab bei der Ueberführung in das Pikrat ebenfalls die obigen Resultate. — Durch Oxydation des obigen, aus dem sauren Sulfate wieder abgeschiedenen *Toluchinolins* resultirte eine neue *Chinolinbenzmonocarbonsäure*,  $C_{10}H_7NO_2$ . Zur Darstellung der letzteren erhitzt man jenes Toluchinolin (2 g) mit Chromsäure (3 g), Schwefelsäure (4 g) und Wasser (15 g) während etwa drei Stunden auf 150°, bis die Masse rein grün wird. Sodann wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, unzersetztes Toluchinolin durch Wasserdampf übergetrieben, der Verdampfungsrückstand des Filtrates in Wasser gelöst, das nunmehrige Filtrat mit essigsaurem Kupfer gefällt und der ziemlich rasch beim Stehen, fast sofort beim Erwärmen krystallinisch werdende Niederschlag in heißer, wässriger Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelkupfer zieht man mit kochendem Wasser vollständig aus und läßt die Lösung krystallisiren. Die sofort und die aus der Mutterlauge ausgeschiedene Säure erwies sich als ein und derselbe Körper. Die zum Schlusse noch aus schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirte neue Chinolinbenzcarbonsäure war wasserfrei, schmolz bei 247° und bildete feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem, namentlich schwach salzsäurehaltigem Wasser und giebt beim Erhitzen mit Kalk Chinolin. Eisenvitriol erzeugt in der wässerigen Lösung keine, Eisenchlorid eine sehr schwache, gelbe Färbung. Die Lösung

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1080.

des Ammoniumsalzes giebt mit löslichen Kupfer-, Silber-, Blei-, Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilberoxydsalzen Niederschläge. Das basische *Kupfersalz*,  $C_{10}H_6NO, CuOH \cdot H_2O$ , ist anfangs bläulichgrün und flockig; später wird es schön grün. Die Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze sind bräunlich resp. rehbraun gefärbt. Das *Kobaltsalz* bildet röthlichweifse, langsam in rosenrothe Krystallwarzen übergehende Flocken. Auch das grünlichweifse Flocken vorstellende *Nickelsalz* wird allmählich krystallinisch. Die übrigen der genannten *Salze* sind weifs. Aus einer Lösung der Säure in heifser, mäfsig concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_7NO, \cdot HCl \cdot H_2O$ , in gut ausgebildeten Prismen, die an beiden Enden in gleicher Richtung schief abgeschnitten erscheinen. Das Salz löst sich unverändert in wenig Wasser, sehr schwer in kalter, concentrirter Salzsäure. Es wird durch viel Wasser zerlegt. A. Březina untersuchte die Verbindung krystallographisch. Das System ist das triklone:  $a : b : c = 0,4493 : 1 : 0,3774$ .  $\xi$  ist  $= 88^\circ 29,1'$ ,  $\eta = 118^\circ 36,5'$ ,  $\zeta = 92^\circ 45,9'$ . Von Formen zeigten sich (010), (110), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (011) und ( $0\bar{1}\bar{1}$ ). Die Fundamentalwinkel sind (010):(110)  $= 66^\circ 28'$ , (110):( $\bar{1}\bar{1}0$ )  $= 43^\circ 03'$ , (010):(011)  $= 68^\circ 56'$  und (011):( $0\bar{1}\bar{1}$ )  $= 42^\circ 32'$ . Das *Chloroplatinat*;  $(C_{10}H_7NO, \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , scheidet sich aus kochender, wässriger Flüssigkeit bei sehr langsamem Erkalten in ziemlich grofsen, dunkel orangerothen, dicken Prismen ab. Diese sind monoklin:  $a : b : c$  ist  $= 0,6923 : 1 : 0,6026$ ,  $\eta = 103^\circ 12,3'$ . Die beobachteten Formen sind (110), (101) und ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), die Fundamentalwinkel (110):( $\bar{1}\bar{1}0$ )  $= 67^\circ 58'$ , (110):(101)  $= 51^\circ 38'$  und ( $\bar{1}\bar{1}0$ ):( $\bar{1}\bar{1}0$ )  $= 62^\circ 50'$ . Die Constitution der Säure ist jedenfalls entsprechend derjenigen des seither mit m- bezeichneten Toluchinolins aus m-Toluidin<sup>1)</sup>, aber verschieden von derjenigen der Chinolinbenzcarbonsäure<sup>2)</sup> aus m-Amidobenzoësäure. — Dieselben haben weiter die *Terephthalsäure* genau nach der Vorschrift von Burckhardt<sup>3)</sup> nitriert und des Letzteren diesbezügliche Angaben bestätigt. Das Silber-

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1080. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 912. — <sup>3)</sup> JB. f. 1877, 768.

salz,  $C_8H_5NO_5Ag$ , der erhaltenen *Mononitroterephthalsäure*<sup>1)</sup> bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ein sandiges, gelbliches, wasserfreies, bei  $120^\circ$  beständiges Pulver. Es explodirt in höherer Temperatur schwach. Behufs Darstellung der *Amidoterephthalsäure*<sup>2)</sup> wurde die Nitrosäure mit Zinn (etwa 3 Atomen) und etwas überschüssiger Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Die Reduction verläuft sehr leicht und ruhig. Sobald die pulverige Nitrosäure sich völlig in das blätterige Zinndoppelsalz der Amidosäure verwandelt hat, gießt man in viel Wasser, wodurch sich die freie Amidosäure sofort rein abscheidet. Das erhaltene schön gelbe Pulver löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. Die Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren schön blau. Die aus der Amidosäure erhaltene *Oxyterephthalsäure* zeigte alle von Burckhardt (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften. — Zur Ueberführung der *Amidoterephthalsäure* in eine *Chinolinbenzdicarbonsäure* wurde jene (4 g) mit o-Nitrophenol (1,9 g), Glycerin (5,5 g) und Schwefelsäure (6,6 g) eine Stunde hindurch auf  $160$  bis  $180^\circ$  erhitzt. Zur Reingewinnung der Chinolindicarbonsäure wurde in viel Wasser gegossen, das Filtrat genau mit Chlorbaryum ausgefällt, stark concentrirt, das auskrystallisirende Chlorhydrat der neuen Säure in wässriger Lösung mit Baryumhydrat neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und die freie Chinolinbenzdicarbonsäure,  $C_{11}H_7NO_4$ , durch Essigsäure abgeschieden. Die Säure war nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salzsäure fast rein weiß. Auch aus den verschiedenen Mutterlaugen entstand dieselbe Säure. Diese löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, aus welchem sie in 2 Mol. Wasser enthaltenden, langen, spröden, zu langen Büscheln vereinigten, bei  $268$  bis  $270^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Am leichtesten wird sie von heißem, mälsig stark salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Nach Ansicht Derselben hat Nölting<sup>3)</sup> die gleiche Säure aus *Amido-p-xylol* erhalten. Beim Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt entwickelt dieselbe Kohlensäure. Bei

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 768. — <sup>2)</sup> Siehe Burckhardt a. a. O. — <sup>3)</sup> Chemikerzeitung, 1886.

der Sublimation tritt Zersetzung ein. Das Sublimat schmilzt bei  $310^{\circ}$  noch nicht (siehe unten). Die Dicarbonsäure giebt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid keine Reaction. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit essigsaurem Kupfer einen bläulichgrünen Niederschlag, mit Eisenvitriol zunächst eine blutrothe Färbung, dann eine braunrothe Fällung, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag, mit salpetersaurem Kobalt erst nach zwölf Stunden gelbrothe Krystallkörner, mit schwefelsaurem Nickel ebenso chromgrüne Krystallwarzen. Die Fällungen mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen waren weifs. Das basische *Kupfersalz*,  $(C_{11}H_7NO_4Cu)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ , ist ein flockiger, bläulicher Niederschlag, der bei längerem Erwärmen etwas dichter wird und mikroskopische, unregelmässige Blättchen aufweist. Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Salzsäure entsteht das in letzterer fast unlösliche krystallinische *Chlorhydrat*,  $(C_{11}H_7NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot 3H_2O$ , welches sehr leicht durch Wasser zerlegt wird. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_7NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , erschien aus wässriger Flüssigkeit als gelbrothes Krystallpulver, das durch Wasser oder Alkohol leicht zerlegt wird. Die beschriebene Säure ist ihrem Ursprunge nach als (*o-ana-*)*o-a-* oder  $\alpha$ - $\delta$ -Chinolinbenzdicarbonsäure zu bezeichnen. In der Hitze ( $270$  bis  $280^{\circ}$ ) spaltete dieselbe Kohlensäure (1 Mol.) ab und lieferte ein Sublimat, welches neben viel *ana-(a-)* wenig *o-Chinolinbenzmonocarbonsäure*<sup>1)</sup> enthielt. Die in heifsem Wasser lösliche Säure erwies sich als die *o-Chinolinbenzcarbonsäure* (Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ ). Der unlösliche Theil des obigen Sublimates ergab die über  $357^{\circ}$  schmelzende *Chinolinbenzmonocarbonsäure*<sup>2)</sup> aus *m-Amidobenzoësäure*. Letztere Chinolinbenzcarbonsäure ist nach obiger Bildung aus *o-a-Chinolinbenzdicarbonsäure* als  $\delta$ - oder  $\alpha$ -Chinolinbenzmonocarbonsäure zu bezeichnen. Demnach ist die oben beschriebene neue *Chinolinbenzmonocarbonsäure* (Schmelzpunkt  $247^{\circ}$ <sup>3)</sup> aus dem, mit Hülfe von *m-Toluidin* durch die Glycerinreaction hergestellten *Toluchinolin*, ebenso wie letzteres selbst, ein  $\beta$ - oder *m-Derivat*. — Zum Schlusse der Ab-

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 913. — <sup>2)</sup> Daselbst; S. 912. — <sup>3)</sup> Siehe Skraup und Brunner, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; Tortelli, daselbst.



handlung stellten Dieselben die Reactionen der drei *Benzochinolin-* und der vier *Chinolinbenzmonocarbonsäuren* in einer Tabelle zusammen. Sie leiteten aus den Eigenschaften der sieben Säuren einige Schlüsse über den Einfluss ihrer Constitution auf die Eigenschaften und das Verhalten derselben ab. Je mehr das Carboxyl sich im Benzolringe vom Stickstoff entfernt, desto höher liegt der Schmelzpunkt der Säure, desto leichter wird ihr Chlorhydrat durch Wasser zerlegt und desto weniger ist die Säure in Wasser löslich. Von den stabileren *Kupfersalzen* sind die meisten blau oder grün, nur diejenigen violett, bei deren Säuren — wie in der  $\alpha$ -Chinolinbenzcarbonsäure und in der Cinchoninsäure — das Carboxyl am weitesten vom Stickstoff entfernt ist. — Skraup und Schlosser schlagen endlich noch vor, die drei im Pyridinringe substituirten Chinolincarbonsäuren einfach als ( $\alpha$ -,  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -) *Chinolincarbonsäuren* zu bezeichnen, nicht aber als *Benzochinolincarbonsäuren*. Die im Benzolkerne substituirten Chinolincarbonsäuren nennen Dieselben *o*-, *m*-, *p*- und *ana*- oder *a*-*Chinolinbenzcarbonsäuren*.

F. Just<sup>1)</sup> stellte in Fortsetzung Seiner<sup>2)</sup> Versuche über die Darstellung von Chinolinderivaten einige neue *Imidchloride* dar und berichtete über die Producte<sup>3)</sup> ihrer Umsetzung mit *Natrium-malonsäureester*. Die neuen Imidchloride [allgemeine Imidchloridformel  $(R)ClC=NR'$ ] sind diejenigen der drei isomeren *Toluidine* und der beiden *Naphtylamine*. — *Benzoyl-p-toluididimidchlorid*,  $C_6H_5(Cl)C=NC_6H_4(CH_3)_{[4]}$ , wurde durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzoyl-p-toluidin und Phosphor-pentachlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Man destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum und zuletzt durch Hindurchsaugen eines trockenen Luftstromes in der Wärme ab, löst den Rückstand in heissem, über Natrium getrocknetem Petroleumäther, schüttelt die Lösung mit Thierkohle und läßt sie in verschlossenem Gefäße stehen. Es schied sich alsdann nach längerem Stehen das Imidchlorid in großen, durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten Krystallen ab.

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 979. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 952.

Die Substanz ist nach den Gleichungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) + \text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) + \text{POCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$  entstanden. Das Phosphoroxychlorid ergab sich in fast theoretischer Ausbeute. Das Benzoyl-p-toluididimidchlorid schmolz bei  $52^\circ$ . Die Krystalle wurden bei längerem Liegen an der Luft undurchsichtig und gingen in Benzoyl-p-toluidin über. Diese Zersetzung erfolgt rascher beim Kochen des Imidchlorides mit Wasser oder Alkohol. Benzoyl-p-toluididimidchlorid reagiert lebhaft mit p-Toluidin unter Bildung von salzsaurem p-Toluidin und *Benzenylditolylaminimid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv[=\text{NC}_7\text{H}_7, -\text{NHC}_7\text{H}_7]$  <sup>1)</sup>. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_7\text{H}_7 + \text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv[=\text{NC}_7\text{H}_7, -\text{NHC}_7\text{H}_7]$ . Auch auf Phenylhydrazin wirkt jenes Imidchlorid leicht ein. Das dabei entstehende Product ist noch näher zu untersuchen. Dasselbe ist ein rothgefärbter Körper vom Charakter der *Amidine*. — Um *Benzoyl-o-toluididimidchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  <sub>[2]</sub>, zu erhalten, behandelt man Benzoyl-o-toluidin genau in der oben beim Benzoyl-p-toluidin angegebenen Weise mit Phosphorpentachlorid. Die neue Verbindung war nur schwer in Krystallen und nicht in ganz reinem Zustande zu erhalten. Indessen gab sie sich durch ihre Eigenschaften, sowie durch ihre Umsetzungen mit Wasser, Anilin und den Natriumverbindungen der Malonsäureester und Acetessigester entschieden als das Benzoyl-o-toluididimidchlorid zu erkennen. An feuchter Luft oder in Contact mit Wasser geht der Körper nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NHC}_7\text{H}_7 + \text{HCl}$  in Benzoyl-o-toluidid über. Mit überschüssigem trockenem Anilin liefert das Imidchlorid unter starker Wärmeentbindung salzsaures Anilin und eine *Base*, welche aus salzsaurer Lösung durch Alkalien als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt wird. — *Benzoyl-m-toluididimidchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  <sub>[3]</sub>, läßt sich aus Benzoyl-m-toluidin und Phosphorpentachlorid gewinnen. Es verhält sich völlig analog den entsprechenden o- und p-Verbindungen. Krystallisirt konnte es seither nicht erhalten werden.

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 711.

Das zu seiner Darstellung erforderliche *Benzoyl-m-toluidin*,  $C_6H_5CO-NHC_7H_7[m]$ , entsteht durch Reaction von Benzoylchlorid auf m-Toluidin und wird durch Digeriren mit Sodalösung, sowie Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei  $125^\circ$ . — Die *Benzoylnaphtylaminimidchloride*,  $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$ , sind von sehr großer Beständigkeit und ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Sie werden aus den Monobenzoylderivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins durch längeres Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade gebildet. Der Verlauf der Reaction ist der folgende:  $C_6H_5CO-NHC_{10}H_7 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2-NHC_6H_5 + POCl_3$  und dann  $C_6H_5CCl_2-NHC_{10}H_7 = HCl + C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$ , ohne daß es gelänge, den Proceß auf die erste Reaction zu beschränken. — Das *Benzoyl- $\beta$ -naphtylaminimidchlorid* erscheint aus Petroleumäther in großen, farblosen, blätterigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $68^\circ$ . Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Petroleumäther. An feuchter Luft werden die Krystalle matt und undurchsichtig, indem sich die Substanz allmählich in Benzoyl- $\beta$ -naphtylamin zurückverwandelt. — *Benzoyl- $\alpha$ -naphtylaminimidchlorid*,  $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$ , wird aus ganz reinem Benzoyl- $\alpha$ -naphtylamin genau in der für die  $\beta$ -Verbindung angegebenen Weise erhalten. Es krystallisirt ebenfalls schön, schmilzt bei  $60^\circ$  und ist viel leichter in kaltem Petroleumäther löslich als die Verbindung aus  $\beta$ -Naphtylamin. — Derselbe untersuchte die Einwirkung der Imidchloride auf Natriummalonsäureester, wobei die Reaction, wie beim Benzanilidimidchlorid<sup>1)</sup>, stets in der Weise erfolgte, daß das Natrium gegen den mit dem Chlor der Imidchloride verbundenen organischen Rest ausgetauscht wurde, wie dies die folgende Gleichung andeutet:  $CH\equiv[-Na,=(COOC_2H_5)_2] + ClCR=NR' = NaCl + CH\equiv[-CR=NR',=(COOC_2H_5)_2]$ . Zur Ausführung dieser Reaction erwärmt man am besten 1 Mol. Imidchlorid mit 2 Mol. Natriummalonsäureester, suspendirt in Aether oder Petroleumäther, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Umsetzung erfolgt alsdann nach dem

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 952.

Schema:  $2\text{CH}\equiv[=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{Na}] + \text{RC}(\text{Cl})=\text{NR}' = \text{NaCl} + \text{C}\equiv[=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{Na}, -\text{CR}=\text{NR}'] + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Die dabei entstehenden Natriumverbindungen sind intensiv gelb gefärbt und lösen sich theilweise in dem Aether auf. Auf Zusatz von Salzsäure zur Masse ergeben sich fast farblose Lösungen der freien Ester. Nach dem angegebenen Verfahren wurden die folgenden Körper dargestellt. Der *p*-Tolylbenzenylmalonsäureäther,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}=\text{C}=[-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , aus Benzoyl-*p*-toluidimidchlorid und Natriummalonsäureester, bildet ein dickflüssiges Oel, welches auch nach zehn Monaten nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der von Werner untersuchte, aus Benzoyl-*o*-toluidimidchlorid und der Mononatriumverbindung des Malonsäureesters erhaltene *o*-Tolylbenzenylmalonsäureäther,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}=\text{C}=[-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , erscheint aus Alkohol in grossen, harten, stark das Licht brechenden Krystallen des monoklinen oder triklinen Systems. Er löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei  $95^\circ$ . *m*-Tolylbenzenylmalonsäureäther wurde von Just seither noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten.  $\beta$ -Naphtylbenzenylmalonsäureäther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{C}=[-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , aus Benzoyl- $\beta$ -naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester resultirend, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei  $140,5^\circ$ . Den  $\alpha$ -Naphtylbenzenylmalonsäureäther,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{C}=[-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , stellte Zimmer aus Benzoyl- $\alpha$ -naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester dar. Der Körper ähnelt sehr dem  $\beta$ -Derivate. Er schmilzt bei  $145,5^\circ$ . Beim mehrstündigen Erhitzen der vorstehend besprochenen Ester mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf etwa  $120^\circ$  erfolgen die nachstehenden Reactionen:  $\text{CH}\equiv[=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NR}'] + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}\equiv[=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{COC}_6\text{H}_5] + \text{NH}_2\text{R}'$  und  $\text{CH}\equiv[=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{COC}_6\text{H}_5] + 2\text{HCl} = 2\text{CO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ . Die Tolylbenzenylmalonsäureester spalten sich dabei in Acetophenon und Toluidin, die entsprechenden Naphtylderivate in Acetophenon und Naphtylamin. Diese Zersetzung erfolgt schon theilweise beim Umkrystallisiren der Körper aus verdünntem Alkohol.

Derselbe<sup>1)</sup> hat Seine Untersuchungen<sup>2)</sup> über die Synthese von *Chinolinderivaten* aus *Imidchloriden* und der Natriumverbindung vom *Malonsäureester* weiter fortgesetzt; und zwar wurden zunächst die Imidchloride der drei isomeren Benzoyltoluidine (*Benzoyltoluididimidchloride*<sup>3)</sup> in Berücksichtigung gezogen. Diese ergeben mit Natriummalonsäureester die isomeren *Tolilbenzenylmalonsäureester*<sup>3)</sup>, welche durch Erhitzen nach der Gleichung:

$$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$$

$$=[-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-]$$

in Alkohol und isomere *Toluchinolinderivate* zerlegt werden. In der vorigen Originalabhandlung<sup>3)</sup> waren die directen Condensationsproducte aus den Benzoyltoluididimidchloriden und Natriummalonsäureester, in Folge eines Druckfehlers, fälschlich als *Tolylbenzenylmalonsäureester* bezeichnet worden. Diese Benennung ist in *Tolilbenzenylmalonsäureester* umzuändern, da man allgemein den Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{}$  „Anil“ nennt, also  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{}$  als „Tolil“ bezeichnen muß. Ebenso ist der Rest  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{}$  als „Naphtil“ zu bezeichnen und kommt dementsprechend den in der vorigen Originalabhandlung<sup>3)</sup> *Naphtylbenzenylmalonsäureester* benannten Körpern der Name „*Naphtilbenzenylmalonsäureester*“ zu. — Der rohe *p-Tolilbenzenylmalonsäureäther*<sup>3)</sup> giebt bei etwa 160° Alkohol ab und liefert ein krystallinisches Reactionsproduct. Das so resultirende *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-p-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*),  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)=[-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-]$ , löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, aus welchem es in farblosen, langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° erscheint. Die Verbindung stimmt in ihrem chemischen Verhalten völlig mit dem *α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäureäthyläther*<sup>4)</sup> (*α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxybenzochinolin*) überein. Sie besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Starke Salzsäure nimmt sie unter Bildung eines durch Wasser leicht zersetzbaren *Chlorhydrats* auf. Die Lösung giebt mit Platinchlorid ein aus Alkohol in rothen,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1541. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 952; vgl. die vorige Abhandlung. — <sup>3)</sup> Vgl. die vorige Abhandlung. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 952.

derben Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat*. Bei längerem Kochen verseifen Alkalilaugen jenen Körper. Salzsäure fällt alsdann  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyl- $\gamma$ -oxy-*p*-toluchinolin ( $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*p*-toluchinolin- $\beta$ -monocarbonsäure),  $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2H)-C(C_6H_5)=N-]$ , als voluminösen, weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Dieser wurde durch Aufnehmen in Sodalösung und nochmalige Fällung mit Salzsäure gereinigt. Der Körper löst sich fast nicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Er schmilzt unter Zersetzung. Aetzende und kohlen-saure Alkalien nehmen ihn auf. Aus den kohlen-sauren Salzen der alkalischen Erden treibt die Säure in der Hitze und in Gegenwart von wenig Wasser die Kohlensäure aus und erzeugt gut charakterisirte *Salze*. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer, essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Salzsäure nimmt die freie Säure auf. Letztere besitzt also auch noch basische Eigenschaften. Bei etwa 250° verliert die Verbindung genau 1 Mol. Kohlensäure und geht in  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*p*-toluchinolin,  $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)=N-]$ , über. Letzteres läßt sich auch aus dem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxäthyl- $\gamma$ -oxy-*p*-toluchinolin durch Erhitzen mit mäßig starker Salzsäure auf etwa 150° und spätere Zerlegung des entstandenen salzsauren Salzes mit kohlen-saurem Natrium darstellen. Das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*p*-toluchinolin zeigt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Schon Kohlensäure schlägt es aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge nieder. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 291° schmelzenden Blättchen. — Das aus dem *o*-Tolilbenzenylmalonsäureäther<sup>1)</sup> durch Erhitzen auf 170° neben 1 Mol. Alkohol von B. Werner erhaltene  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxäthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin ( $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin- $\beta$ -monocarbonsäure-Äthyläther),  $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2C_2H_5)-C(C_6H_5)=N-]$ , schmilzt bei 208,5°. — Ob das aus *m*-Tolilbenzenylmalonsäureäther<sup>1)</sup> entstehende

<sup>1)</sup> Siehe die vorige Abhandlung.

Condensationsproduct ein einheitlicher Körper ist, bleibt noch dahingestellt.

L. Knorr<sup>1)</sup> giebt an, daß die von ihm früher<sup>2)</sup> beschriebene *Substanz*,  $C_{14}H_{16}N_2O_4$ , aus *Acetessigäther* nicht mit *o*-, sondern mit *p*-Phenylendiamin erhalten worden sei. Der Verbindung kommt daher die Formel  $C_6H_4=[-NH-CO-CH_2-CO-CH_3]_2$  [1 u. 4] zu. Es mußte also in der früheren Abhandlung nicht *o*-, sondern *p*-Phenylendiimidobuttersäure stehen. Ein *Chinolinderivat* liefs sich aus diesem Körper seither nicht darstellen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein und spaltet bei 100° p-Phenylendiamin ab.

A. Einhorn und R. Lauch<sup>3)</sup> machten weitere<sup>4)</sup> Mittheilungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf *Chinolinderivate*. Versetzt man einen wässerigen Chlorkalkauszug mit Borsäure und fügt *Chinolin* hinzu, so erfolgt eine starke Erwärmung, weshalb zweckmäfsig abzukühlen ist. Es scheidet sich basisch borsaures Calcium ab und es resultirt eine stark verharzte, *Carbostyryl* neben Chinolin enthaltende Masse. Wird dagegen eine kalte, verdünnte Lösung von *borsaurem Chinolin*, welches aus einer heifsen Lösung von Chinolin in Borsäurelösung beim Erkalten auskrystallisirt, mit einem abgekühlten Chlorkalkauszuge versetzt, so scheidet sich eine *Verbindung*,  $C_9H_8NOCl$ , in langen, weifsen Nadeln aus. Dieselbe schmilzt nach öfterem Krystallisiren aus heifsem Wasser bei 112°. Aus einer Auflösung derselben in Alkalien fällt Kohlensäure Carbostyryl. Auch unterchlorigsaures Natrium erzeugt mit borsaurem Chinolin je nach den Umständen entweder obigen chlorhaltigen Körper oder Carbostyryl. Aus einer Mischung der wässerigen Lösungen von Carbostyrylalkali und unterchlorigsaurem Natrium fällt Kohlensäure ein mit dem obigen anscheinend identisches, chlorhaltiges Product (Schmelzpunkt 112°).

E. Erlenmeyer und J. Rosenhek<sup>5)</sup> berichteten weiter<sup>6)</sup>

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3303. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1372. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 53. — <sup>4)</sup> Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst, Seite 990. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 489. — <sup>6)</sup> Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst Seite 990; Einhorn u. Lauch, diese Seite.



über die Producte der Einwirkung von *unterchloriger Säure* auf *Chinolin* und *substituirtes Chinoline*. Additionsproducte aus Chinolin und unterchloriger Säure ließen sich seither nicht erhalten. Bei der früher<sup>1)</sup> ausgeführten Verwandlung des Chinolins in Carbostryl mit Hülfe von Chlorkalklösung und Borsäure findet eine einfache Oxydation statt. Die Borsäure läßt sich durch Monocalciumphosphat, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kaliumdichromat u. s. w. ersetzen. Außerdem genügt es schon, Chinolin mit einer Chlorkalklösung unter oder ohne Zusatz einer Kobaltsalzlösung zu erwärmen, bis die bleichende Wirkung verschwunden ist. Aus der heiß filtrirten Lösung krystallisirt reines Carbostryl beim Erkalten aus. Beim Arbeiten mit freier unterchloriger Säure entstehen neben Carbostryl noch verschiedene andere Körper, von welchen seither die folgenden identificirt worden sind: Ein *Di-* und ein *Trichlorchinolin*, ein *Mono-* und ein *Trichlorcarbostryl*. Wahrscheinlich verdanken diese gechlorten Producte ihre Bildung dem Chlor, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf unterchlorige Säure sich gebildet haben kann. Die Salzsäure geht vielleicht aus unterchloriger Säure durch Reduction hervor. Das *Monochlorcarbostryl* wurde aus seiner Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure abgeschieden. Die von Einhorn und Lauch<sup>2)</sup> erwähnte Verbindung  $C_9H_6NOCl$ , welche durch Lösen in Alkalien und Einleiten von Kohlensäure Carbostryl ergab, wird wahrscheinlich nur der Unterchlorigsäureäther des Carbostryls gewesen sein. Neben obigen gechlorten Producten traten noch flüchtige Säuren der Ameisen- und Acrylsäurereihe (Crotonsäure) auf. — Aus *Chinanisol* wurden seither durch Einwirkung von unterchloriger Säure zwei flüchtige, krystallisirte und ein nicht flüchtiger, krystallisirter Körper erhalten.

Ad. Claus und Fr. Collischonn<sup>3)</sup> machten weitere Angaben über das von Ihnen<sup>4)</sup> aus *Propylbromidchinolindibromid* durch Erhitzen erhaltene neue *Monobromchinolin*, welches das

---

<sup>1)</sup> Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst Seite 990; Einhorn u. Lauch, diesen JB. Seite 907. — <sup>2)</sup> Dieser JB. Seite 907. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2763. — <sup>4)</sup> Dieser JB. Seite 925 ff.

Brom im Pyridinkerne enthält. Bei seiner Bildung entstehen außerdem gebromte Propanderivate, bromwasserstoffsaurer Chinolin und das Bromhydrat jenes Bromchinolins. Man erhitzt am besten zunächst einige Zeit auf  $170^{\circ}$  und steigert die Temperatur dann auf  $190^{\circ}$ . Das Destillat enthielt Propylbromid, Propylenbromid und wenig von höher gebromten Propanen. Im Rückstande fanden sich die Bromhydrate des Chinolins und des Bromchinolins vor. Destillirt man die Masse mit Wasserdampf, so zerlegt sich das Salz des Bromchinolins und letzteres geht über. Das reine Monobromchinolin,  $C_9H_6BrN$ , ist ein schwach hellgelbes, chinolinartig, aromatisch riechendes, bei  $273$  bis  $274^{\circ}$  (uncorr.) siedendes Oel. Das *Bromhydrat*,  $C_9H_6BrN \cdot HBr$ , erscheint aus heißem Eisessig in schönen, charakteristischen Krystallen, während beigemengtes bromwasserstoffsaurer Chinolin gelöst bleibt. Das bromwasserstoffsaurer Bromchinolin löst sich schwer und unter partieller Zersetzung in kaltem Wasser, leichter in Weingeist, fast nicht in Chloroform. Aus angesäuerten, concentrirten, alkoholischen Lösungen scheiden sich vierseitige Tafeln aus. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich das Salz bei etwa  $190^{\circ}$  unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Das *Chlorhydrat*,  $C_9H_6BrN \cdot HCl$ , krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus Alkohol und aus Eisessig in vierseitigen Tafeln. Es sublimirt leicht und ohne zu schmelzen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_6BrN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als gelbes, krystallinisches Pulver nieder, das aus verdünnter Salzsäure in feinen, orangegelben, wasserfreien Nadeln krystallisirt. Das *Nitrat* bildet kleine, meistens concentrisch gruppirte, bei  $180^{\circ}$  (uncorr.) schmelzende Prismen, das *Sulfat* kleine, in trockenem Zustande bei  $182$  bis  $183^{\circ}$  (uncorr.) schmelzende Nadelchen. Letzteres dissociirt mit Wasser sofort. Das *Dichromat*,  $(C_9H_6BrN)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , ist ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser in flachen, kurzen Prismen krystallisirt. Das Salz sintert bei etwa  $139^{\circ}$  zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei  $144$  bis  $145^{\circ}$ . *Monobromchinolin-Silbernitrat*,  $(C_9H_6BrN)_2 \cdot AgNO_3$ , fällt aus einer ziemlich verdünnten, schwach salpetersauren Lösung des Bromhydrats auf Zusatz von überschüssigem, salpetersaurem

Silber in voluminösen Krystallbüscheln aus, die bei 172 bis 173° schmelzen und in höherer Temperatur verpuffen. — Dasselbe Bromchinolin ergibt sich in folgender Weise. Man versetzt eine ätherische Lösung von Chinolin mit einer eben solchen von Brom, zerreibt den nach einigen Stunden gesammelten, krystallinischen, dunkelorangerother Niederschlag von *bromwasserstoffsauerm Chinolindibromid*,  $C_9H_7N \cdot HBr \cdot Br_2$ , wäscht ihn mit Aetheralkohol und mit Aether aus und krystallisirt aus heißem Chloroform um. Es entstehen schöne, glänzende, granatrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 88° (uncorr.), die an der Luft leicht Brom verlieren und matt werden. Derselbe Körper resultirt durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine ätherische Lösung von Chinolin, Lösen des in Nadeln ausfallenden Chinolinbromhydrats in warmem, bromhaltigem Chloroform und Erkaltenlassen. — Das in gleicher Weise sich ergebende *salzsaure Chinolindibromid*,  $C_9H_7N \cdot HCl \cdot Br_2$ , bildet kleine, orangegelbe Kryställchen, die bei 100 bis 105° schmelzen und sich schon beim Umkrystallisiren aus Chloroform zersetzen, wobei gelbe und tiefrothe Krystalle auftreten. — Beim Erhitzen des bromwasserstoffsaueren Chinolindibromids auf höhere Temperatur zerfällt es in Bromwasserstoff und Bromchinolin. Bei 180° erfolgt die Umsetzung ganz glatt. Durch übermangansaures Kalium werden nach Claus und Gadebusch aus dem Bromchinolin *Oxalylanthranilsäure*,  $C_6H_4(CO_2H) - NHCOCO_2H$ , <sup>1)</sup> und eine *Monobrompyridindicarbonsäure*,  $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$ , erzeugt. Das Mengenverhältniß beider Körper wechselt je nach dem Verlaufe der Oxydation. Man trennt die beiden Verbindungen durch kaltes Wasser, in welchem die erstere schwer, die zweite leicht löslich ist. Den Schmelzpunkt der Oxalylanthranilsäure fanden Dieselben abweichend von Friedländer und Ostermayer<sup>1)</sup> (200°) zu 210°. Die einmal geschmolzene Säure erstarrt nicht wieder. Das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. Wasser und bildet schöne Nadelchen. — Die *Brompyridindicarbonsäure*,  $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$ , löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. Ihre schwach gelblichen Kry-

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 610 (Friedländer u. Ostermayer).

stalle schmelzen unter Zersetzung bei 165°. Dabei entsteht die bei 183° (uncorr.) schmelzende *Monobromnicotinsäure*. — Wasser greift bei 120° und alkoholische Kalilösung bei Wasserbadtemperatur das vorliegende Bromchinolin nicht an. Dieselben halten das letztere für  $\gamma$ -*Monobromchinolin*,  $C_6H_4=[-CBr=CH-CH=N-]$ . Das Product ähnelt in vielen Punkten dem p-Bromchinolin von La Coste<sup>1)</sup>. So krystallisiren die *Nitrate* und *Sulfate* ganz gleich und schmelzen beziehungsweise bei den nämlichen Temperaturen (180 resp. 183°). Dagegen weichen die *Bromhydrate* und *Chlorhydrate* beider Basen bezw. sehr von einander in der Krystallform ab. Dazu enthält das Chloroplatinat des p-Bromchinolins 2 Mol. Krystallwasser, dasjenige des neuen Bromchinolins dagegen nicht. Die Salze des p-Bromchinolins können, zum Unterschiede von denen der neuen Base, unzersetzt mit Wasser gekocht werden. Das hier in Betracht kommende, früher<sup>2)</sup> als neu bezeichnete Monobromchinolin ist identisch mit dem von La Coste<sup>3)</sup> durch directe Bromirung von Chinolinchlorhydrat neben Dibromchinolin erhaltenen Monobromchinolin vom Siedepunkt 270°.

W. La Coste's<sup>4)</sup> Abhandlung über *Monojodchinolin*, welche im vorigen Jahresberichte leider übersehen worden ist, möge hier Platz finden. Unter Anwendung von *p-Monojodanilin* bei der bekannten Skraup'schen Chinolinsynthesen-Methode liefs sich ein Jodchinolin nicht gewinnen, sondern von basischen Producten nur Chinolin. — Dagegen gelingt die Darstellung des Jodchinolins leicht, wenn man reines Chinolin mit etwas weniger als der zur Bildung des Monoderivates erforderlichen Menge Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt. Das Rohproduct wird mit etwas schwefliger Säure erwärmt, um geringe Mengen von Jodadditionsproducten zu zerlegen, darauf mit überschüssiger Natronlauge gelinde erwärmt und entweder das Jodchinolin mit Wasserdampf übergetrieben oder mit Aether ausgezogen und später aus Petroleumäther oder Alkohol unter Zusatz

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1074. — <sup>2)</sup> Dieselben, dieser JB. S. 925 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 914. — <sup>4)</sup> Ber. 1885, 780.

von Thierkohle umkrystallisirt. Wenn das Rohproduct noch grössere Mengen Chinolin enthält, so wird dieses abdestillirt und der Rückstand wie angegeben behandelt oder auch das Jodchinolin in das, in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat übergeführt und letzteres von dem leicht löslichen salzsauren Chinolin getrennt. Das Jodchinolin läßt sich auch durch Erhitzen von Chinolin (6 Thln.) mit Jod (3 Thln.) und Jodsäure (2 Thln.) unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $240^{\circ}$  leicht in grösserer Menge und sehr rein erhalten. Diese Reactionen lassen sich anscheinend auch auf die *Homologen* des Chinolins und auf *Pyridin* anwenden. Das *Monojodchinolin*,  $C_9H_6JN$ , wird sehr leicht von Aether, etwas schwerer von Alkohol und Petroleumäther aufgenommen und krystallisirt daraus sehr gut. Auch Wasser nimmt in der Siedehitze etwas auf. Der Körper bildet lange, dünne Nadeln oder derbe Prismen vom Schmelzpunkt  $62$  bis  $63^{\circ}$ . — Nach O. Lehmann entsteht bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses (auf Quecksilber) zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen auftretende, *labile Modification*. Neben dieser bilden sich bald da und dort sphärolythische Aggregate der *stabilen Modification*, in welche die labile Modification in der Hitze rasch übergeht. Diese Umwandlung hört in der Kälte auf, tritt aber beim Erwärmen sofort wieder ein. Die Schmelzpunkte der beiden Modificationen differiren sehr erheblich unter einander. Die stabile Modification krystallisirt monosymmetrisch. — Das geschmolzene und wieder erstarrte Jodchinolin zeigt das spec. Gewicht  $1,9334$ . Der Körper läßt sich nur bei vorsichtigem Operiren und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt wenig über  $300^{\circ}$ . Mit Salz- und Salpetersäure bildet die Base gut krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Salze, welche schon von Wasser zerlegt werden. Die verdünnten beiden Säuren lösen die Salze in der Wärme unverändert auf. Das *Pikrat* ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Das *salzsaure Salz*,  $C_9H_6JN.HCl$ , krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen, hellgelben,  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthaltenden Nadeln. Es beginnt schon unterhalb  $100^{\circ}$  zu sublimiren. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$ , ist ein

hellgelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, der aus viel siedendem Wasser in ziemlich langen, gelbrothen Nadeln erscheint. Das *Dichromat* (*Pyrochromat*),  $(C_9H_6JN)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , ist ein schwer löslicher, gelber Niederschlag. Aus viel siedendem Wasser erscheint es in gelben, glänzenden Nadelchen oder Blättchen. In der Hitze liefert Jodchinolin mit Jodmethyl leicht das *Monojodchinolinmethyljodid*,  $C_9H_6JN \cdot CH_3J$ , welches aus viel siedendem Wasser in goldgelben, glänzenden Blättchen erscheint, die wasserfrei sind, sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, nicht in Aether lösen. Das durch Behandeln dieses Körpers in heißer wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht zu erhaltende *Jodchinolinmethylchlorid*,  $C_9H_6JN \cdot CH_3Cl$ , ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich und erscheint daraus in feinen, büschel- oder fächerförmig vereinigten, gelblichweißen Nadeln, die unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit in kurze, derbe, honiggelbe Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser übergehen. Jene Nadeln sind nach O. Lehmann anscheinend rhombisch (Prisma, ein Pinakoid und ein Doma). Diese *labile Form* geht allmählich, namentlich bei wiederholtem Erwärmen oder Zerreiben der Krystalle, in die *stabile Modification* über, welche asymmetrisch krystallisirt (Prisma, Basis, Pinakoid u. s. w.). Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_6JN \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt aus heißer wässriger Flüssigkeit in feinen, rothgelben Krystallen. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich und schmelzen nur unter Zersetzung. — *o-Methylchinolin* (*o-Toluchinolin*) läßt sich, in der gleichen Weise wie das Chinolin, in ein *Monojodderivat* verwandeln, welches im Verhalten sehr dem Jodchinolin ähnelt. Das *Jod-o-methylchinolin*,  $(CH_3)C_9H_5JN$ , bildet kleine, gelblichweifse, bei 73 bis 74° schmelzende Nadelchen. Sein *Chloroplatinat*,  $(CH_3 - C_9H_5JN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein sehr schwer löslicher, gelblichweifser Niederschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser in dünnen, rothgelben Blättchen erscheint. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

O. Fischer und C. A. Kohn<sup>1)</sup> beschrieben einige Derivate des *B1-Oxychinolins*. Hauptzweck der Arbeit war es, einen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1040.

Beitrag zu dem eigenthümlichen Verhalten der *Ammoniumbasen* der *Chinolinreihe* zu liefern. Während die Ammoniumverbindungen des Chinolins sich scharf von den quaternären Basen der fetten und aromatischen Reihe unterscheiden, verhalten sich die Ammoniumverbindungen der reducirten Chinolinderivate im Allgemeinen normal, so z. B. nach Feer und Königs <sup>1)</sup> das Kairolin-jodmethylat. Nach Fischer und Kohn gilt das Gleiche auch von den *Jodalkyladditionsproducten* aus B1-Oxychinolin. — Das aus dem Chlorhydrate durch Fällern mit kohlensaurem Natrium gewonnene Oxyhydromethylchinolin wurde durch 1½ stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl auf dem Wasserbade in *Oxyhydromethylchinolin-jodmethylat*,  $C_{10}H_{13}NO \cdot CH_3J$ , verwandelt. Dieses hinterbleibt beim Eindampfen als krystallinische Masse und erscheint aus Methylalkohol in weissen, langen, bei 215 bis 216° schmelzenden Prismen. Es löst sich leicht in Wasser, in der Kälte schwer in Holzgeist und Alkohol, leicht dagegen in der Hitze. Aether fällt den Körper aus seinen Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol. Während die Verbindung sich fast unzersetzt für sich destilliren läßt, liefert sie bei der Destillation mit Aetzkali (2 Thln.) das *Methoxyhydromethylchinolin*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$ , in Folge einer Atomumlagerung. Man extrahirt das Destillat mit Aether, wäscht den Auszug, trocknet ihn mit Aetzkali und verjagt den Aether. Die so gewonnene Base ist ein hellgelbes, bei 256 bis 258° (uncorr.) unzersetzt siedendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , resultirt aus salzsaurer Flüssigkeit in gelben Prismen, die sich leicht in warmem Wasser lösen und bei 199° unter Zersetzung schmelzen. Das *saure Sulfat*,  $C_{11}H_{15}NO \cdot H_2SO_4$ , bildet weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Es wird am besten durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in Alkohol dargestellt. Das sehr leicht lösliche *Chlorhydrat* ergiebt sich in kleinen Prismen, wenn man die mit concentrirter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 983 f.



Base im Exsiccator im Vacuum stehen läßt. Die Base giebt mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Flüssigkeit eine carminrothe Lösung. Beim Stehen derselben fällt ein gelber *Farbstoff* aus. Das Methoxyhydromethylchinolin läßt sich aus dem Oxyhydromethylchinolin in folgender Weise gewinnen. Aus einer Lösung der letzteren Verbindung in Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz beim kurzen Stehenlassen krystallinisch ab. Als dasselbe nach dem Absaugen mit Methylalkohol und Jodmethyl einige Stunden lang auf 130° erhitzt wurde, entstand das Methoxyhydromethylchinolin neben geringen Mengen des Jodmethylats desselben. Unter ähnlichen Bedingungen wie das Oxyhydromethylchinolin addirt das Methoxyhydromethylchinolin leicht Jodmethyl. Das dabei entstehende *Methoxyhydromethylchinolinjodmethylat*,  $C_{11}H_{13}NO \cdot CH_3J$ , löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Chloroform. Aus Holzgeist erscheint es in langen, weißen, bei 175° schmelzenden Prismen. Mit Aetzkali läßt es sich unverändert destilliren. Wird das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so entsteht *Methoxyhydrodimethylchinoliniumhydroxyd*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2(OH)-]$ . Letzteres hinterbleibt bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung, zuerst bei 60 bis 70° und zuletzt im Exsiccator, als eine krystallinische Masse, die auch das kohlensaure Salz dieser Ammoniumbase enthält. Die freie Base ist sehr hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, vertreibt Ammoniak aus dessen Salzen und absorbirt sehr begierig Kohlensäure aus der Luft. Beim Umkrystallisiren des oben erwähnten krystallinischen Rückstandes aus Wasser, unter Eindampfen an der Luft, resultirt das *Carbonat* der Ammoniumbase in gut ausgebildeten Krystallen. Die Base selbst wird sehr leicht von Alkohol und Holzgeist, nicht von Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_{13}NO \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt in langen, gelben Prismen, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Eine concentrirte, wässrige Lösung der Ammoniumbase liefert bei der Destillation glatt Methoxyhydromethylchinolin und Methylalkohol. — Wird Oxyhydroäthylchinolin (Kairin<sup>1)</sup>) in alkoholischer Lösung

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 777.

mit Jodäthyl auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht *Oxyhydroäthylchinolinjodäthylat*,  $C_{11}H_{15}NO \cdot C_2H_5J$ , welches in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $160^\circ$  erscheint. Dasselbe löst sich in Alkohol und Methylalkohol etwas leichter als die entsprechende methylierte Verbindung. Mit Aetzkali giebt dieser Körper das *Aethoxyhydroäthylchinolin* (*Aethylkairin*<sup>1)</sup>. *Aethoxyhydroäthylchinolinjodäthylat*,  $C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5J$ , wird ähnlich den anderen Jodalkylverbindungen dargestellt. Es wird sehr leicht von Wasser, Alkohol und Methylalkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Aetherzusatz in langen, farblosen, bei  $136$  bis  $137^\circ$  schmelzenden Prismen ab. Feuchtes Silberoxyd führt das Jodäthylat in *Aethoxyhydroäthylchinoliniumhydroxyd*,  $C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5OH$ , über, welches der entsprechenden Methylverbindung ähnelt. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet kurze, orangegelbe, bei  $183^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Prismen. Beim Erhitzen der Ammoniumbase in wässriger Lösung entsteht glatt Aethylkairin, anscheinend neben Aethylen und Wasser. Erhitzt man Oxyhydromethylchinolin mit Benzylchlorid in geschlossenem Rohre auf  $170$  bis  $180^\circ$ , so entsteht eine rothe Masse, aus welcher sich sehr geringe Mengen *Oxyhydromethylchinolinbenzylchlorid*,  $C_{10}H_{13}NO \cdot C_7H_7Cl$ , in kleinen, farblosen Prismen gewinnen lassen. Dagegen liefert das Reactionsproduct beim Erhitzen mit Alkali ein bei etwa  $300^\circ$  siedendes, öliges Destillat von stark basischem Charakter. Das *Chloroplatinat* dieser Base ist schwer löslich, amorph. Wahrscheinlich war die Base *Benzyl oxyhydromethylchinolin*. Ausserdem gab auch das Natriumsalz des Oxyhydromethylchinolins mit Benzylchlorid in der Hitze ein bei  $300$  bis  $325^\circ$  übergehendes Oel, welches mit vorstehend besprochener Base anscheinend identisch war. — Wird Oxyhydroäthylchinolin mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid drei Stunden erhitzt, das Product unter Kühlen langsam in Wasser gegossen und entweder Natronlauge zugesetzt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich *Acetoxyhydroäthylchinolin* (*Acethylkairin*),  $C_{11}H_{14}N(OC_2H_5O)$ , krystallinisch aus. Dasselbe

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 778.

löst sich nicht in Wasser und kann durch Zusatz des letzteren zu der kalten, alkoholischen Lösung leicht rein erhalten werden. Aus Aether, worin es sehr leicht löslich ist, erscheint es in dicken, bei 63 bis 64° schmelzenden Prismen. Säuren oder Alkalien spalten den Körper leicht in seine Componenten. Schon an der Luft zersetzt sich die Base in alkoholischer Lösung. Mit Benzoylchlorid liefert *Kairin* sehr leicht *Benzoylkairin*, welches von Aether und Alkohol leicht aufgenommen wird, nicht mehr basisch ist und sehr leicht in seine Bestandtheile zerfällt. — Als *Oxyhydrochinolin* (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) sechs Stunden auf 150° in geschlossenem Rohre erhitzt wurde, schied sich das *Bromhydrat* des *Oxyhydroäthylenchinolins* als krystallinische Masse ab, welche aus warmem Methylalkohol in kleinen Körnern krystallisirte. Das mit Alkohol gewaschene Salz ergab in methylalkoholischer Lösung mit kohlensaurem Natrium einen weißen Niederschlag des freien *Oxyhydroäthylenchinolins*,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , welches aus kochendem Alkohol in kleinen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233° krystallisirt. Die Base löst sich in Alkohol, Holzgeist und Ligroin nur in der Siedehitze, in Chloroform und Benzol schon in der Kälte, in Wasser und wässrigen Alkalilauge überhaupt nicht. Das aus der alkoholischen Lösung der Base durch Natronlauge krystallinisch abgeschiedene *Natriumsalz* löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung zersetzt sich aber sofort unter Abscheidung der unveränderten Base. Auch die basischen Eigenschaften der letzteren sind nur sehr schwach. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base erst in der Wärme. Mit Essigsäure, Wein- und Citronensäure giebt sie keine Salze. Um das *Chlorhydrat* darzustellen, versetzt man die Auflösung der Base in Chloroform mit 1 Vol. Alkohol und dann mit concentrirter Salzsäure. Es scheidet sich alsdann das Salz nach kurzem Stehen in kleinen, farblosen, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen, in Holzgeist leicht löslichen Prismen ab. Platinchlorid fällt aus jener Lösung des Chlorhydrates das *Platindoppelsalz* als schwach rothes, schwer in Wasser und Alkohol lösliches Salz aus. Analog dem salzsauren läßt sich ein *saures schwefelsaures Salz* erhalten. Dasselbe löst sich leicht und ist fein

krystallinisch. In wässriger Lösung zersetzt es sich allmählich bei längerem Stehen unter Abscheidung der Base, viel schneller beim Erwärmen. Verdünnte Säuren verhindern diese Zersetzung. Die Base giebt viele charakteristische Reactionen. Nach Filehne besitzt sie eine, derjenigen des Kairins ähnliche, antipyretische Wirkung, aber in viel schwächerem Grade. Löst man *Aethylkairin* in concentrirter Schwefelsäure, gießt diese Lösung tropfenweise zu einer Auflösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure und darauf das Ganze in Wasser, so fällt auf Zusatz von Natronlauge *Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin*,  $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$ , aus. Dasselbe erscheint aus Alkohol in schönen, gelben, bei 76 bis 77° schmelzenden Prismen. Es besitzt noch basische Eigenschaften und ist in concentrirten Säuren leicht löslich. — C. A. Kohn<sup>1)</sup> theilte die vorstehenden Untersuchungen unter dem Titel „Einige *Ammoniumverbindungen* und andere *Derivate* des  $\alpha$ -1'-*Hydroxychinolins*“ in einem anderen Journale mit.

S. Gabriel<sup>2)</sup> hat das *Isochinolin*<sup>3)</sup> synthetisch dargestellt<sup>4)</sup>. Die Lösung der *Isovitinsäure* von Hlasiwetz und Barth<sup>5)</sup> — *Homo-o-phthalsäure* oder *Phenyllessig-o-carbonsäure*,  $C_6H_4(CH_2COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}$ , von Schreder<sup>6)</sup> — in Ammoniak wurde auf dem Wasserbade eingedampft, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet und der Rückstand über freiem Feuer erhitzt. Dabei entwichen Wasser und Ammoniak und es ergab sich eine hellgelbe Schmelze, die in stärkerer Hitze größtentheils überdestillirte. Das krystallinisch erstarrende Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin es sich schwer löste, oder aus Eisessig kurze, farblose, bei 220° sinternde und bei 233° schmelzende Nadeln von *Homo-o-phthalimid*,  $C_6H_4=[-CH_2-CO-NH-CO-]$ . Letzteres gab bei zweistündigem Erhitzen mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° eine dunkle Flüssigkeit und diese nach Zusatz von Alkohol einen Krystall-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 500. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1653. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 970; Hoogewerff u. van Dorp, dieser JB. S. 923. — <sup>4)</sup> Siehe auch Rügeheimer, diesen JB.: aromatische Säuren (Hippursäure gegen  $PCl_5$ ). — <sup>5)</sup> JB. f. 1866, 629. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1522; siehe auch daselbst Seite 1646.

brei von *Dichlorisochinolin*,  $C_6H_4=[-CH=CCl-N=CCl-]$ , welches durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, in sehr langen, flachen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln resultirte. Die Verbindung sublimirte schon auf dem Wasserbade langsam und ergab beim Erwärmen einen eigenthümlichen, süßlichen Geruch. Sie besitzt keinen basischen Charakter. Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° geht sie in *Monochlorisochinolin*,  $C_9H_6ClN$ , über. Dieses läßt sich durch Uebersättigen mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf isoliren. Es scheidet sich aus dem stark chinolinartig riechenden Destillate beim Stehen in langen, farblosen, bei etwa 45° schmelzenden Nadeln aus. Säuren nehmen es leicht auf; viel Wasser scheidet es wieder ab. Wird das Dichlorisochinolin längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf etwa 200° erhitzt und in der vorstehend beschriebenen Weise weiter operirt, so enthält das trübe, nach Chinolin riechende Destillat jetzt das *Isochinolin*,  $C_9H_7N$ , dessen *Chlorhydrat* durch Zusatz von Salzsäure und Verdampfen zur Trockne gewonnen wird. Die Lösung dieses Salzes gab mit Pikrinsäure ein in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 219 bis 220° krystallisirendes, sehr schwer lösliches, gelbes *Pikrat*. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$ , bildete röthlichgelbe Nadeln oder Blättchen, die nach dem Trocknen bei 260 bis 264° schmolzen. Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> hatten für diese beiden Salze aus dem Steinkohlentheerisochinolin die respectiven Schmelzpunkte 222 bis 223,5° und 246 bis 248° angegeben.

Derselbe<sup>2)</sup> hat ausführlicher<sup>3)</sup> über die Synthese des *Isochinolins* und über Derivate des letzteren berichtet. — Das *Homo-o-phthalimid*<sup>4)</sup> löst sich leicht und mit grünlicher Fluorescenz in Alkalilaugen. Die dabei entstehenden *Alkaliverbindungen* ergeben mit Jodäthyl *Alkylderivate*, welche Derselbe<sup>4)</sup>

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 971; siehe auch diesen JB. Seite 924. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2354. — <sup>3)</sup> Siehe die vorige Abhandlung. — <sup>4)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Homo-o-phthalimid).

in einer anderen Abhandlung beschrieben hat. Das flüssige Product der dreistündigen Reaction jenes Imides mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid bei 150 bis 170° lieferte durch Eingießen in 5 Vol. Alkohol einen Krystallbrei, welcher nach Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction abfiltrirt wurde. Der so erhaltene Körper stellte das (1,3)-*Dichlorisochinolin*<sup>1)</sup> vor, welches in reinem Zustande bei 305 bis 307° siedete, sich in Eisessig, leicht in heißem Alkohol, kaltem Chloroform, Aether und Benzol löste. Die alkalische, dunkel gefärbte Mutterlauge von demselben gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine dunkle Krystallmasse, welche nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die dadurch sich ergebenden, langen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 197° (unter Zersetzung) lösten sich mäfsig leicht in heißem Alkohol, schwer in Aether, kaltem Eisessig, heißem Benzol und Chloroform. Die Verbindung ist (1,3)-*Monochloroxyisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH_2 - CO - N = CCl -]$  oder  $C_6H_4 = [-CH = C(OH) - N = CCl -]$ . Ammoniak löst sie nicht auf. Wird dieselbe (0,5 g) mit Aetzkali (0,5 g), Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl (2 g) eine Stunde auf 100° erhitzt, sodann die Masse auf dem Wasserbade verdunstet, schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, so geht (1,3)-*Monochlor-methoxyisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH = C(OCH_3) - N = CCl -]$ , in Oeltröpfchen über, die zu feinen, weissen, fruchtartig riechenden Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67° erstarren. Diese werden leicht von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht von Alkalien aufgenommen. Um das aus Dichlorisochinolin durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und rothem Phosphor entstehende (3)-*Monochlorisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH = CCl - N = CH -]$ <sup>1)</sup>, zu isoliren, wird das Reactionsproduct alkalisch gemacht, mit Dampf destillirt, die aus dem Destillat sich abscheidende Krystallisation in Salzsäure gelöst, mit Alkali ausgefällt und nochmals mit Dampf destillirt. Die Base beginnt bei etwa 45° zu sintern und schmilzt bei 47

---

<sup>1)</sup> Siehe die vorige Abhandlung.

bis 48°. Sie siedet bei 280 bis 281° unter 753 mm Druck und wird leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen. Dieselbe Base entsteht durch Erwärmen des Dichlorisochinolins in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade: — Wird (3)-*Phenyl*-(1,4)-*dichlorisochinolin*,  $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=CCl-]$ <sup>1)</sup>, (1 g) mit Natriummethylat (aus 0,3 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol) drei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (1, 3, 4)-*Methoxyphenylchlorisochinolin*,  $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$ , welches aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe schmilzt bei 76°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Es ist eine sehr schwache Base und wird aus seiner Auflösung in concentrirter Salzsäure schon durch Wasser gefällt. Auch das krystallinische *Chloroplatinat* wird durch Wasser zersetzt. Bei einstündigem Erhitzen einer Lösung der Methoxyverbindung (1 g) in rauchender Salzsäure (10 ccm) auf 100° entstehen Chlormethyl und *Monochlorisobenzalptalimidin*,  $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-NH-CO-]$ . Der einen Krystallbrei bildende Rohrinhalt wurde abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet feine, seideglänzende, bei 211 bis 212° schmelzende Nadeln. Er löst sich mäßig leicht in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform, nicht in Alkalilaugen. (3,1)-*Phenäthoxyisochinolin*,  $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$ <sup>2)</sup>, wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und *Isobenzalptalimidin*<sup>3)</sup> übergeführt. — Auch im (1,3)-Dichlorisochinolin läßt sich mit Leichtigkeit ein Chloratom gegen Oxyalkyl vertauschen. Wird dasselbe (0,3 g) mit Natriumäthylat (5 ccm? B.) zwei Stunden auf 100° erhitzt und Wasser zugesetzt, so fällt (1,3)-*Aethoxychlorisochinolin*,  $C_6H_4=[-CH=CCl-N=C(OC_2H_5)-]$ , aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol breite, lange, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 37,5° bildet. Die alkalische Mutterlauge giebt mit Säuren geringe Niederschläge einer pulverigen, bei 217 bis 218° schmelzenden Substanz: (1,3)-*Oxychlorisochinolin* (siehe weiter unten). Die beiden Pro-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 974. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 953 (Phenyloxyäthylisochinolin), — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 972.



ducte ergeben sich auch durch Digestion des Dichlorisochinolins mit verdünnt-alkoholischer Kalilauge bei 100°. Wenn man Dichlorisochinolin (2 g) mit Natriummethylat (15 ccm Methylalkohol und 0,4 g Natrium) eine Stunde lang auf 100° erhitzt, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Dieser wurde nach Wasserzusatz abfiltrirt und aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart (1,3)-*Methoxychlorisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH=CCl-N=C(OCH_3)-]$ , in derben, bei 73 bis 74° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform lösen. Beim zweistündigen Erhitzen des Körpers mit etwa 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Chlormethyl und *Homo-o-phthalimid*,  $C_6H_4 = [-CH_2-CO-NH-CO-]$ . Das oben beschriebene (1,3)-Aethoxychlorisochinolin ergiebt bei gleicher Behandlung ein analoges Resultat. Dagegen liefert das (1,3)-*Methoxychlorisochinolin* durch 1½ stündiges Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas bei 150° das (1,3)-*Oxychlorisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH=CCl-NH-CO-]$ . Zur Isolirung dieses Körpers digerirt man die gepulverte Krystallmasse mit verdünnter Natronlauge und versetzt das Filtrat in der Hitze mit Salzsäure. Der pulverige Niederschlag liefert beim Krystallisiren aus siedendem, verdünntem Alkohol feine, bei 218 bis 220° schmelzende Nadeln. Diese werden leicht von Alkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht von Aether, schwerer von Benzol aufgenommen. Bei einstündigem Erhitzen der Verbindung (0,5 g) mit Aetzkali (0,2 g), Methylalkohol (5 ccm) und Jodmethyl (1 g) auf 100° entsteht ein *methylirtes Oxychlorisochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH=CCl-N(CH_3)-CO-]$ .<sup>•</sup> Dieses wird durch Verdunsten der Lösung, Waschen der hinterbleibenden Krystallmasse mit Wasser und etwas Natronlauge, sowie Krystallisiren aus heißem verdünntem Alkohol rein gewonnen. Es bildet lange, breite, bei 111 bis 112° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol lösen. — Bei der Reduction des (1,3)-Dichlorisochinolins zu *Isochinolin*,  $C_6H_4 = [-CH=CH-N=CH-]$ <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe die vorige Abhandlung.

mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure läßt sich die Anwendung von rothem Phosphor auch umgehen. Man erhitzt alsdann 3 g Dichlorisochinolin mit 27 ccm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 oder besser mit 18 ccm einer solchen vom specifischen Gewicht 1,96 während fünf Stunden auf etwa 230°. Zur Reingewinnung des Isochinolins wird das Reactionsproduct mit überschüssiger Alkalilauge und Dampf destillirt, so lange als Pikrinsäure im Destillate noch eine gelbe Fällung erzeugt, das Uebergegangene mit Salzsäure deutlich angesäuert und nochmals mit Wasserdampf behandelt, die rückständige Lösung zur Trockne verdampft und das Isochinolin durch Alkalilauge in Freiheit gesetzt. Nach der Reinigung durch Destillation siedet die Base bei 236 bis 236,5° und erstarrt bei Abkühlung durch Eiswasser zu einer strahlig-krystallinischen, bei 20 bis 22° schmelzenden Masse.\* Das sehr schwer lösliche *Pikrat*<sup>1)</sup>,  $C_9H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , schmolz jetzt bei 220 bis 221°. Das *Chloroplatinat*<sup>1)</sup>,  $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , ist röthlichgelb, wird nach vorhergehendem Trocknen bei 100° bei weiterem Erhitzen dunkler. roth, dann hellgelb und schmilzt bei etwa 260°. Beim Stehenlassen einer Mischung von Isochinolin und Jodäthyl scheidet sich ein gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab. Der Körper ist *Isochinolinjodäthylat*,  $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$ . Er löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol. Aus letzterer Lösung scheidet ihn Aether in goldgelben, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen ab. Aus der wässerigen Lösung wird der gesammte Jodgehalt durch salpetersaures Silber ausgefällt. Das Filtrat giebt nach Abscheiden des Silberüberschusses durch Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , des *Chloräthylats* in orangerothern, flachen Krystallen.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>2)</sup> beschrieben Derivate des *Isochinolins*,  $C_9H_7N$ <sup>3)</sup>. Der Gehalt des *Steinkohlentheerchinolins* an Isochinolin ist beträchtlich. Bei der Oxydation des ersteren mit

---

<sup>1)</sup> S. 919. — <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 305. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 970; Gabriel, siehe die beiden vorigen Abhandlungen.

Kaliumpermanganat ergibt sich außer Phtalsäure in geringer Menge noch ein anderer in Aether löslicher *Körper*, der sehr schwer von Wasser aufgenommen wird, Stickstoff enthält, unzer setzt destillirbar ist und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200 bis 206° krystallisirt. — Das ganz reine, saure *Sulfat* des Isochinolins schmilzt bei 205 bis 206,5°, die daraus abgeschiedene Base bei 22 bis 23°. Letztere siedet unter 763 mm Druck bei 240,5° (Thermometer ganz in Dampf). Das Isochinolin verbindet sich mit mehreren Salzen (*Quecksilberchlorid* und *Silbernitrat*) zu krystallisirenden *Doppelsalzen*. Es zieht aus der Luft Wasser und wahrscheinlich auch Kohlensäure an. Ein *Bromderivat* war seither in keiner Weise zu erhalten. Sowohl beim Aufbewahren der Base (1 Thl.) und von Brom (2 Thln.) neben einander unter einer Glasglocke in getrennten Gefäßen, als auch beim Vermischen der Base (1 Thl.) mit Brom (1½ Thln.) in Schwefelkohlenstofflösung entstanden unbeständige, feste *Bromadditionsproducte*, aus welchen sich keine Substitutionsderivate gewinnen ließen. Der Schmelzpunkt des *Isochinolinchloroplatinats* liegt bei 260° [nach Gabriel<sup>1)</sup> bei 260 bis 264°] und nicht bei 246 bis 248°, wie Dieselben früher<sup>2)</sup> angegeben hatten. — *Methylisochinolylammoniumjodid* oder *Isochinolinjodmethylat*,  $C_9H_7N \cdot CH_3J$ , entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Base und überschüssigem Jodmethyl. Es erscheint aus absolutem Alkohol in platten, gelben, bei 158 bis 161° schmelzenden Nadeln. Das *Aethylisochinolylammoniumjodid* oder *Jodäthylat*,  $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$ , des *Isochinolins* wurde bereits von Gabriel<sup>3)</sup> dargestellt. Dasselbe erscheint aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben, bei 148 bis 151° schmelzenden Täfelchen. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig scheint es sich zu zersetzen. Es liefert mit *Amyllepityl-* oder *Aethylchinaldylammoniumjodid* und Aetzkali kein *Cyanin*<sup>4)</sup>. — Erhitzt man Isochinolin in geschlossenen Röhren 30 Stunden auf dem Wasserbade mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, so entstehen zwei *Sulfosäuren* der

1) Dieser JB. Seite 919, 923. — 2) JB. f. 1885, 971. — 3) Dieser JB. Seite 923. — 4) JB. f. 1883, 1312.

Base. Nach Zusatz von Wasser wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und das durch Abdampfen gewonnene Gemisch der beiden *Baryumsalze* mit lauwarmem Wasser behandelt. Die Sulfosäure aus dem schwerer löslichen Salze wurde seither nicht rein gewonnen. Das leichter lösliche Salz erscheint in Nadeln von der Zusammensetzung  $(C_9H_6NSO_3)_2Ba \cdot 9H_2O$ . — Bei der Reduction nimmt das Isochinolin 4 Atome Wasserstoff auf. Man löst 1 Thl. der Base in 12 Thln. concentrirter Salzsäure, versetzt mit  $3\frac{1}{2}$  Thln. Zinn und erwärmt gelinde, bis letzteres ganz verschwunden ist. Sodann wird mit Kalilauge und Dampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr deutlich Silbernitrat reducirt. Es gehen Isochinolin und *Tetrahydroïsochinolin* über, während geringe Mengen einer amorphen *Substanz* (*Dihydroïsochinolin*?) im Rückstande verbleiben. Zur Isolirung der Tetrahydrobase wird das Destillat mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des *Chlorhydrats*,  $C_9H_{11}N \cdot HCl$ , bei 195 bis 197° liegt. Das Salz bildet kleine, nicht hygroskopische Täfelchen. Das freie Tetrahydroïsochinolin,  $C_9H_{11}N$ , ist eine farblose, bei  $-15^\circ$  nicht erstarrende, ähnlich dem Isochinolin riechende und bei 232 bis 233° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an und liefert dabei ein krystallisirtes *Carbonat*. Sie löst sich etwas in Wasser und diese Lösung reducirt Silbernitrat. Salpetrige Säure erzeugt ein öliges *Nitrosoamin*. Hiernach ist im Tetrahydroïsochinolin wahrscheinlich ein Wasserstoffatom mit dem Stickstoff verbunden. Die Salze der Tetrahydrobase krystallisiren gut. Das *Sulfat* ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet gelblichrothe, bei 231 bis 232° schmelzende Täfelchen. Es scheint sich beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser theilweise zu zersetzen. — Das aus *Cinchonin* gewonnene *Chinolin* ist frei von *Isochinolin*.

Ad. Claus und F. Collischonn<sup>1)</sup> lieferten Beiträge zur Kenntniss des *Chinolins*, namentlich über die *Additionsproducte*

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2502.

der Halogenverbindungen des Chinolins mit Halogenen<sup>1)</sup>. — Propylbromidchinolin (*Chinolinbrompropylat*, *Chinolinpropylbromid*),  $C_9H_7N.C_3H_7Br$ , entsteht leicht, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10procentigem Alkohol, in geschlossenem Gefäße fünf bis sechs Stunden lang auf 90 bis 100° erhitzt. Selbst völlig farbloses *Theerchinolin* ist für diesen Zweck nicht anwendbar, da sich sonst stets sehr erhebliche Mengen violettrother *Farbstoffe* bilden, von denen das alsdann nur in geringer Ausbeute entstehende Additionsproduct sehr schwer zu trennen ist. Synthetisch bereitetes Chinolin giebt, namentlich in Gegenwart von Alkohol, nur sehr kleine Mengen rother *Farbstoffe* und leicht 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct. Letzteres ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und erscheint aus den sehr gesättigten Lösungen in großen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser kann nicht ohne theilweise Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen vollständig entfernt werden. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 66° (uncorrigirt). Bei Anwendung von absolutem Alkohol zur Darstellung des Additionsproductes resultirt das letztere in wasserfreien, bei 148° (uncorrigirt) schmelzenden, äußerst hygroskopischen Krystallen. Der Körper löst sich nicht in Aether, leicht in Chloroform. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich eine *Verbindung des Additionsproductes mit Chloroform* (Krystallchloroform),  $C_9H_7N.C_3H_7Br.CHCl_3$ , in prachtvollen, großen, vierseitigen Prismen aus. Die Krystalle geben an der Luft Chloroform ab und verwittern. Sie beginnen bei 65° zu erweichen und schmelzen, unter stetem Chloroformverlust, erst bei 128 bis 129° vollständig. Bei 100° entweicht alles Chloroform. — Propyljodidchinolin (*Chinolinjodpropylat*, *Chinolinpropyljodid*),  $C_9H_7N.C_3H_7J$ , entsteht gleichfalls leicht durch directe Vereinigung der beiden Componenten. Es erscheint aus absolutem Alkohol in wasserfreien, gelben, bei 145° (uncorrigirt) schmelzenden Kryställchen. Die Verbindung kry-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 962.

stallisirt auch aus Wasser ohne Wassergehalt. Es ergaben sich dabei schöne, groÙe, bernsteingelbe, rautenförmige Tafeln, die regelmäÙig schon bei 137 bis 138° schmolzen. Der Körper ist nicht hygroskopisch. Am Lichte und an der Luft wird derselbe rasch röthlich, indem Jod austritt. Auch dieses Additionsproduct löst sich in Chloroform und scheidet sich daraus in groÙen, gelben, vierseitigen Prismen mit 1 Mol. Krystallchloroform aus, die sehr leicht verwittern, bei langsamem Erhitzen unter Abgabe von Chloroform partiell bei 92° und vollständig erst bei 142° schmelzen. Bei 100° entweicht jedoch das Chloroform vollständig. Der Gewichtsverlust des *Chloroformadditionsproductes* entspricht dabei der Formel  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot CHCl_3$ . — *Propylchloridchinolin* (*Chinolinchlorpropylat*, *Chinolinpropylchlorid*),  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl$ , läÙt sich nicht wohl durch directe Vereinigung der beiden Componenten bereiten, sondern besser durch Zersetzung der correspondirenden Bromverbindung durch Chlorsilber. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser und erscheint aus der syrupdicken Lösung in groÙen, farblosen, aus flachen Säulen oder Tafeln zusammengesetzten Krystallaggregaten. Diese schmelzen bei etwa 95° im Krystallwasser (1 Mol.), welches sie erst bei 130 bis 135° unter schwacher Bräunung völlig abgeben. Der wasserfreie Körper schmilzt bei 135° (uncorrigirt), ist äusserst hygroskopisch und erscheint bei völliger Abwesenheit von Wasser aus Chloroform in groÙen, farblosen, vierseitigen Prismen des *Additionsproductes* mit 1 Mol. Chloroform. Die Krystalle schmelzen bei 79° und verlieren das Chloroform erst bei 110 bis 115° vollständig. — Um an die vorstehend beschriebenen *Halogenpropylderivate* des Chinolins *Halogene* zu addiren, operirt man am besten in Chloroformlösung. Gewöhnlich trennt sich dabei die Flüssigkeit, sobald die erforderliche Menge Halogen eingetragen worden ist, in zwei Schichten. Die obere Schicht ist wesentlich Chloroform, die untere, fast syrupdicke, vorwiegend das *Halogenadditionsproduct*. Beim Verdunsten des Chloroforms resultiren die Producte meistens in schönen Krystallen. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, schwer in Aether, Alkohol (ausgenommen die jodirten), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit

den drei letzteren zerfließen sie indessen zu einem Syrup. Einige der Körper sind in heißer Salzsäure löslich. — *Propylbromidchinolindibromid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot Br_2$ , stellt sehr schöne, glänzende, granatrothe Krystalle des triklinen Systemes vor. Es schmilzt bei  $93^\circ$  (uncorrigirt) und läßt sich auch in wässriger oder alkoholischer Flüssigkeit darstellen. Bei Anwendung des zuletzt erwähnten Lösungsmittels ergiebt sich der Körper sofort in orangerothern Blättchen. Derselbe liefert mit Platinchlorid nicht das entsprechende *Chloroplatinat*, sondern unter Abspaltung des addirten Broms <sup>1)</sup> das einfache Platindoppelsalz. — *Propylbromidchinolindijodid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot J_2$ , läßt sich am besten erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Brompropylates mit einer ätherischen Auflösung von 1 Mol. Jod von solcher Verdünnung, daß nicht sofort eine Fällung erfolgt. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Dijodid in braunen, metallglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt  $60^\circ$  (uncorrigirt) ab. — *Propylbromidchinolindichlorid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot Cl_2$ , bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung des Brompropylates. Es hinterbleibt beim Verdunsten der syrupösen Fällung in kleinen, schwefelgelben, bei etwa  $60^\circ$  schmelzenden Blättchen. Der Körper ist weniger beständig als die entsprechenden Dibrom- und Dijodadditionsproducte, indem er sehr leicht Halogen verliert. Vielleicht hat der beschriebene Körper, statt der obigen, die Formel  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot BrCl$ . Dafür spricht der Umstand, daß die Verbindung unter Umständen, so beim Erwärmen mit Alkohol, neben Propylbromidchinolindibromid auch Propylchloridchinolin liefert. — *Propylbromidchinolintetrajodid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot J_4$ , wird bei der directen Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol. Jod auf 1 Mol. des Brompropylates gebildet. Es hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms als Krystallmasse. Diese wird mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen, bis alles freie Jod entfernt ist, wodurch sich feine, fast schwarze, grün reflectirende Nadeln vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Vgl. Ostermayer, JB. f. 1885, 956 über das Verhalten von Chlorjodchlormethylaten von Chinolinderivaten gegen Platinchlorid.



49° (uncorrigirt) ergeben. — *Propyljodidchinolindibromid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Br_2$ , bildet orangerothe, trikline, bei 77° (uncorrigirt) schmelzende Tafeln. — *Propyljodidchinolindijodid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_2$ , stellt glänzende, sehr dünne Prismen und Flitter von dunkel-bronzebrauner Farbe vor, welche relativ sehr beständig sind und bei 62° (uncorrigirt) schmelzen. — *Propyljodidchinolindichlorid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Cl_2$ , entsteht, wenn in die Chloroformlösung des Jodpropylates nur so lange Chlor eingeleitet wird, bis eben ein bleibender Niederschlag auftritt. Das Filtrat giebt durch Verdunsten glänzende, schwefelgelbe, ziemlich beständige und bei 87° (uncorrigirt) schmelzende Nadeln. — Das Propyljodidchinolin addirt viel leichter als das entsprechende Bromid und Chlorid 4 Atome Halogen. Eine der unbeständigsten unter den so resultirenden Verbindungen ist, das *Propyljodidchinolintetrabromid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Br_4$ , welches nur derart erhalten werden kann, daß man eine Lösung von 1 Mol. des Jodpropylats und 2 Mol. Brom in wenig Chloroform mit Aether fällt. Es resultirte der Körper dann als orangeroths, an der Luft dauernd Brom abgebendes Pulver vom Schmelzpunkt 48 bis 58°. — *Propyljodidchinolintetrajodid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_4$ , ist ziemlich beständig. Es krystallisirt in schönen Täfelchen vom Schmelzpunkt 50° (uncorrigirt), die in Farbe und Glanz dem Jod sehr ähneln. — *Propyljodidchinolintetrachlorid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Cl_4$ , fällt beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Jodpropylats in schwefelgelben, verfilzten, feinen, bei 144 bis 145° schmelzenden Nadelchen aus. Derselbe Körper entsteht auch beim Behandeln des Propylchloridchinolins mit einer salzsauren Lösung von Jodtrichlorid. Hier-nach käme dem Additionsproducte wahrscheinlich nicht die obige, sondern die Formel  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot JCl_3$  eines *Propylchloridchinolinjodtrichlorides* zu. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht die Substanz in *Propylchloridchinolin* über. — Im Allgemeinen scheinen in den Additionsverbindungen der Alkylhalogenchinoline mit anderen Halogenen die Halogenatome leicht gegen einander austauschbar zu sein. So ergiebt beispielsweise *Propylbromidchinolin* mit salzsaurer Jodtrichloridlösung leicht obiges Propyljodidchinolintetrachlorid. Letzteres verliert an der Luft

leicht Halogen. — *Propylchloridchinolindibromid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot Br_2$ , stellt eine orangerothe, strahlig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 84 bis 85° (uncorrigirt) vor. — *Propylchloridchinolindijodid*,  $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot J_2$ , erscheint beim Verdunsten des Chloroforms als eine strahlig-krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Alkohol glänzende, braune Krystallfragmente vom Schmelzpunkt 61 bis 62° darbietet. — *Propylchloridchinolindichlorid* ist eine sehr unbeständige, gelbe Verbindung, deren Isolirung fehl-schlug. Beim Verdunsten der Chloroformlösung entweicht der größte Theil des addirten Chlors. — *Propylchloridchinolintetra-jodid*, welches bei Einwirkung von überschüssigem Jod auf Propylchloridchinolin leicht zu entstehen scheint, ließ sich ebenfalls nicht in reinem Zustande gewinnen, sondern sowohl aus einer Lösung in Chloroform als auch aus einer solchen in Aether und Alkohol nur als dicke ölige Schmiere. Beim Waschen der letzteren mit Schwefelkohlenstoff findet anscheinend bereits Jodverlust statt. — In höherer Temperatur (150 bis 200°) zersetzen sich die hier beschriebenen Verbindungen in der Weise, daß das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates austritt, während unter partieller Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches, halogenwasserstoffsäures Salz, ein anderer als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. — Bei der eingehend studirten Zersetzung des *Propylbromidchinolindibromids* trat ein neues *Monobromchinolin*,  $C_9H_6BrN$ , auf, welches das Brom im Pyridinkerne enthält. Dasselbe ähnelt in seinen meisten Charakteren sehr dem p-Bromchinolin<sup>1)</sup> aus p-Bromanilin.

Die krystallographische Untersuchung des *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïns*,  $C_9H_6N(SO_3)C_7H_7 \cdot 2H_2O$ , durch J. Beckenkamp<sup>2)</sup> ist auch an anderer Stelle<sup>3)</sup> mitgetheilt worden.

Ed. Palla<sup>4)</sup> hat eine von Strache<sup>5)</sup> dargestellte *neue (Chinolin?) Verbindung*,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$ , krystallographisch unter-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1074 (La Coste). — <sup>2)</sup> Steglitz, dieser JB.: Sulfosäuren der aromat. Reihe. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 159. — <sup>4)</sup> Zeitschrift Kryst. 12, 63. — <sup>5)</sup> ? ? Im JB. nicht zu finden. (B.)

sucht. Die gelbrothen, langgestreckten und tafelförmigen Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme an.  $a : b : c$  ist  $= 0,5879 : 1 : 1,0552$ ;  $\beta = 108^\circ 32'$ . Von Flächen wurden beobachtet:  $(100) \infty P \infty$ ,  $(001) 0 P$ ,  $(\bar{7}30) \infty P \frac{7}{3}$ ,  $(\bar{1}31) 3 P 3$  und  $(12\bar{1}) 2 P 2$ . Die Fundamentalwinkel sind:  $(100) : (001) = 71^\circ 28'$ ;  $(100) : (\bar{1}31) = 115^\circ 09'$  und  $(001) : (\bar{1}31) = 82^\circ 55'$ .

F. A. Flückiger<sup>1)</sup> machte eine Notiz über das *Thallin* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*, *Tetrahydro-p-chinanisol*),  $C_9H_{10}N(OCH_3)$ , von Skraup<sup>2)</sup>, welches durch Erhitzen von *Nitro-* und *Amido-p-chinanisol* mit Glycerin und Schwefelsäure auf  $155^\circ$  entsteht. Das *weinsaure Salz*,  $C_9H_{10}N(OCH_3) \cdot C_4H_6O_6$ , löst sich bei  $15^\circ$  in 10 Thln. Wasser, das nicht gut krystallisirende *saure Sulfat*,  $[C_9H_{10}N(OCH_3)]_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ , schon in 5 Thln. Wasser. Das Thallin läßt sich aus wässeriger, alkalischer Lösung mit Aether oder Chloroform ausschütteln. Die Lösungen des Thallins färben sich rasch braun. Die Base liefert bei längerem Erhitzen im Wasserbade einen scharf riechenden, dunklen Theer. Eisenchlorid erzeugt in wässerigen Auflösungen des Thallins eine grüne Färbung<sup>3)</sup>, selbst wenn der Gehalt an letzterem nur 1 : 150 000 beträgt.

Th. Liweh<sup>3)</sup> hat die Krystallformen des *Thallins* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*),  $C_9H_{10}N(OCH_3)$ , von Skraup<sup>4)</sup> und seines *Tartrates*,  $C_9H_{10}N(OCH_3) \cdot C_4H_6O_6$ , bestimmt. Beide krystallisiren im rhombischen Systeme. — Beim Thallin ist  $a : b : c = 0,9412 : 1 : 1,0307$ . Die braunen Krystalle aus Wasser haben vollkommen sphenoidischen Habitus und scheinen von  $+\frac{P}{2}$  und  $-\frac{P}{2}$  begrenzt zu sein, während in Wahrheit die Combination  $\bar{P} \infty (101)$ ,  $\bar{P} \infty (011)$  vorliegt und zwar in hemimorpher Ausbildung. Die Fundamentalwinkel sind:  $(011) : (0\bar{1}1) = 91^\circ 44'$  und  $(101) : (\bar{1}01) = 94^\circ 32'$ . Die Doppelbrechung ist negativ. — Beim Tartrate war  $a : b : c = 0,4843 : 1 : 1,5438$ . Die braunen Kry-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 157. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1248. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 155. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1248 (Tetrahydro-p-chinanisol).

stalle zeigten sich tafelförmig durch Vorwalten von  $OP$  (001), und hatten die Form  $OP$  (001),  $\bar{P}\infty$  (101) und  $\bar{P}\infty$  (011). Die Fundamentalwinkel ergaben sich zu  $(001):(101) = 72^\circ 35'$  und  $(001):(011) = 57^\circ 04'$ . Das Makropinakoid bildet die Ebene der optischen Axen. Die Doppelbrechung ist positiv.

L. Knorr und C. Klotz<sup>1)</sup> führten Reductionsversuche mit *Oxylepidin*,  $C_{10}H_9NO$ , und *Methylepidon*,  $C_{11}H_{11}NO$ <sup>2)</sup>, aus. In saurer Lösung erfolgte keine Einwirkung, während alkalische Reductionsmittel (Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol) leicht reagierten. Bei Anwendung des Amalgams in der Kälte entstanden bei hoher Temperatur schmelzende, schwach basische Körper  $(C_{10}H_{10}NO)_2$  resp.  $(C_{11}H_{12}NO)_2$ , die durch Vereinigung zweier Chinolinkerne gebildet worden sind und 1 At. Wasserstoff mehr enthalten als die Ausgangsproducte. — Wendet man Natrium und siedenden Alkohol (10 Thle.) an, so ist die Einwirkung viel heftiger. Es entstehen alsdann aus Oxylepidin, Methylepidon und Carbestyryl, bezw. *Tetrahydrolepidin*, *Methyltetrahydrolepidin* und *Tetrahydrochinolin*. Bei der Reduction des Oxylepidins liefs sich ferner noch ein *Zwischenproduct* (*Dihydrooxylepidin*),  $C_{10}H_{11}NO$ , gewinnen. — Wird eine alkoholische Lösung von Oxylepidin mit überschüssigem Natriumamalgam geschüttelt, so scheidet sich bald eine flockige, weisse *Substanz*,  $(C_{10}H_{10}NO)_2$ , aus, die in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich ist und aus starker Essigsäure in feinen, bei  $280^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Saure Eigenschaften zeigt der Körper nicht. Er ist ein *Dichinolylderivat*. — Trägt man in eine siedende Lösung von Oxylepidin in 10 Thln. Alkohol nach und nach so viel Natrium ein, als sich in dem Alkohol lösen kann, verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol und destillirt mit Dampf, so geht *Tetrahydrolepidin*,  $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH-]$ , als farbloses Oel über. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd und dem Destilliren über Natrium bildet die Substanz ein farbloses, stark lichtbrechendes, stechend riechendes Oel vom Siedepunkt  $250$

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3299. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Knorr, synthetische Versuche mit Acetessigäther).

bis 253° (740 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Das gleiche Product ergab sich durch Reduction des *Lepidins* mit Zinn und Salzsäure. Aus dem alkalischen Rückstande von der obigen Destillation des Tetrahydrolepidins mit Wasserdampf schied sich in Nadeln vom Schmelzpunkt 101° ein *Dihydrooxylepidin*,  $C_{10}H_{11}NO$ , aus, das sich nicht in Alkalien, schwer in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform löste. Diese Verbindung hat schwach basischen Charakter. Die *Salze* dissociiren mit Wasser. Salpetrige Säure wirkt darauf in der Kälte nicht ein und erzeugt in der Wärme eine noch zu untersuchende *Säure*. — Das bei der Reduction des *Methyllepidons* in kalter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam entstehende Product <sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 268° ist ein *Dichinolylderivat*,  $(C_{11}H_{12}NO)_2$ . Es gleicht im Verhalten dem obigen, aus Oxylepidin gewonnenen Körper  $(C_{10}H_{10}NO)_2$ . Verdünnte Säuren, Wasser und Alkalien nehmen es nicht auf. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es durch Wasser abgeschieden. — Das analog dem Tetrahydrolepidin aus Methyllepidon glatt zu gewinnende *Dimethyltetrahydrochinolin* (*Methyltetrahydrolepidin*),  $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$ , siedet bei etwa 255° (757 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Der im Wasserstoffstrome frisch destillirte Körper ist farblos, wird aber an der Luft rasch braun. Das *Chloroplatinat* ist gelb, das ölige *Nitrosoderivat* orangeroth. Dieselbe Base liefs sich durch Reduction des *Jodmethylats* des Lepidins mit Zinn und Salzsäure erhalten.

C. Beyer <sup>2)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung über  $\alpha$ - $\gamma$ -*Dimethylchinolin* <sup>3)</sup>, sowie über die Synthese des *Cincholepidins* <sup>4)</sup> und  $\gamma$ -*Phenylchinaldins*. — Als *salzsaures Anilin* mit *Aceton* und Nitrobenzol in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, nach Wasserzusatz direct mit Dampf destillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit Alkali wiederum mit Wasserdampf destillirt wurde, ging neben Anilin das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin,

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Knorr, synthetische Versuche mit Acetessigäther). — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 393. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 986, 987, 989. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 987.

$C_{11}H_{11}N$ <sup>1)</sup>, über. Der Zusatz des Nitrobenzols kann übrigens bei der Darstellung dieser Base auch unterlassen werden, wenn man überschüssige, concentrirte Salzsäure anwendet und nur im Wasserbade erhitzt. Dabei tritt Chlormethyl auf. Wird dagegen ohne Zusatz von Salzsäure im Autoclaven gearbeitet, so resultirt ein gesättigter *Kohlenwasserstoff* statt des Chlormethyls. Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin entsteht auch, wenn man in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von *Aldehyd* und reinem *Aceton* trockenes Salzsäuregas einleitet und das Product bei 100° auf *salzsaures Anilin* einwirken läßt. In letzterem Falle resultirt eine gute Ausbeute an  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin, ohne daß gasförmige Nebenproducte auftreten. Ganz reines Aceton giebt für sich allein mit salzsaurem Anilin bei 100° keine Spur einer Chinolinbase, ebensowenig *Mesityloxyd* mit salzsaurem Anilin bei 100°. Dagegen liefert reines Mesityloxyd unter Druck und bei 180 bis 200° mit salzsaurem Anilin in kleiner Menge  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin, ebenso wie dies reines Aceton thut<sup>2)</sup>. — Zur Darstellung des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$ , leitet man zweckmäfsig in ein Gemisch von Paraldehyd (120 g) und Aceton (200 g) trockenes Salzsäuregas unter Kühlen bis zur Sättigung ein und läßt einen oder zwei Tage stehen. Sodann wird allmählich eine Lösung von Anilin (200 g) in concentrirter Salzsäure (400 g) hinzugefügt, mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, mit Wasser und Dampf destillirt und der Rückstand mit Alkali und Wasserdampf behandelt. Das bei letzterer Operation übergehende Oel wird mit festem Aetzkali getrocknet und dann fractionirt destillirt. Bei etwa 180° geht Anilin und bei etwa 265° das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin über. Letzteres wird zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Kaliumdichromat gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt alsdann das Dichromat (siehe unten) beim Erkalten heraus, welches mit Alkali zersetzt wird, um die freie Base zu erhalten. Man kann auch, statt fractionirt zu destilliren, die mit Dampf übergetriebene Base aus heifser, alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure aus-

1) JB. f. 1885, 986, 987, 989. — 2) Daselbst, S. 987, 989.

fällen, den Niederschlag mit heißer Natronlauge zerlegen und die Base mit Wasserdampf übertreiben, um diese sofort rein zu haben. Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin siedet bei 264 bis 265° (uncorr.) und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,0611. Es ist gegen salpetrige Säure völlig indifferent. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ <sup>1)</sup>, wird aus einer salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in kleinen, fast weißen Nadelchen gefällt. Aus verdünnter, siedender Salzsäure erscheint es in kleinen, röthlich fleischfarbigen, wasserfreien oder in röthlichgelben, glänzenden, krystallwasserhaltigen Nadeln. Das Salz schmilzt bei 229°. Das *Pikrat*<sup>1)</sup> erscheint aus kochendem Alkohol, der es schwer löst, in hübschen Nadeln, aus Aceton, welches es leichter aufnimmt, in flachen, glänzenden Nadeln. Der Zersetzung- und der Schmelzpunkt des Salzes liegen nahe bei einander, derart, daß man bei schnellem oder langsamem Erhitzen verschiedene Schmelzpunkte findet. Erfolgt das Erhitzen ziemlich rasch, so ergiebt sich der Schmelzpunkt 190°. Zur Darstellung des *Dichromats*,  $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$ <sup>1)</sup>, fällt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit Kaliumdichromat. Die ausfallenden kleinen gelben Nadeln werden am Lichte mißfarbig, braun und schmelzen unter Zersetzung bei 172°. Das *Chlorzinkdoppelsalz*,  $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.ZnCl_2$ , ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und erscheint daraus in prachtvollen, farblosen, langen Nadeln. Es enthält Wasser, das bei 110° entweicht, und schmilzt bei 200° noch nicht. Zur Darstellung des *Disulfats*,  $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$ <sup>2)</sup>, löst man die Base in möglichst wenig, mäßig verdünnter Schwefelsäure, wobei das wasserfreie Salz bald in Nadelchen ausfällt. Aus verdünnter Lösung erscheint letzteres beim Verdunsten in schönen, großen Prismen, aus heißem Alkohol in feinen, langen Nadeln. — Gleichmolekulare Mengen von  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin und Jodmethyl liefern in ätherischer Lösung bei einigem Stehen gelbe Nadeln des *Jodmethylats*,  $C_{11}H_{11}N.CH_3J$ , welches sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löst und bei 225 bis 226° schmilzt. Beim Eintragen des Jodmethylats in ver-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 986. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 988.



dünnte Natronlauge wird zunächst ein Oel abgeschieden, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft in eine feste dunkelmetallglänzende Masse verwandelt. Letztere löst sich in Alkohol mit schön violettblauer Farbe. Die Lösung färbt Seide und Wolle intensiv violettblau, aber schon schwache Säuren zerstören diese Färbung. Jedenfalls lag eine dem *Cyanin* ähnliche *Verbindung* vor. Das durch mehrstündiges Erhitzen von je 1 Mol.  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin und Jodäthyl in ätherischer Lösung im Rohre auf  $100^{\circ}$  entstehende *Jodäthylat*,  $C_{11}H_{11}N.C_2H_5J$ , scheidet sich beim Erkalten in langen, strohgelben Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol, welcher sie ziemlich leicht aufnahm, schmolz die Substanz bei  $214^{\circ}$ . Auch das Jodäthylat liefert einen *cyaninartigen Körper*. — Als Phtalsäureanhydrid (2 Mol.) mit  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin und etwas Chlorzink mehrere Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt wurde, trat nur die Hälfte des Phtalsäureanhydrids in Reaction. Das Reactionsproduct wurde bei  $100^{\circ}$  in concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung langsam in kaltes Wasser eingegossen und die ausfallenden schmutziggelben Flocken der Reihe nach aus Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so resultirenden, schönen, gelbrothen, bei  $237$  bis  $238^{\circ}$  schmelzenden Nadeln des *Phtalons*,  $C_{11}H_9N[C_6H_4(CO)_2]$ , lösen sich ziemlich schwer in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Chloroform. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines werthvollen, gelben *Farbstoffes*. — Um die *Monosulfosäure*,  $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$ , des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins zu gewinnen, tröpfelt man die Base langsam in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt die resultirende Lösung (mehrere Stunden) auf  $100$  bis  $130^{\circ}$ , bis eine Probe durch Alkali nicht mehr gefällt wird. Sodann wird in 3 bis 4 Vol. kaltes Wasser gegossen, worauf sich beim Erkalten die Hauptmenge der Sulfosäure krystallinisch abscheidet. Der Rest wird durch Neutralisiren der Mutterlauge mit Aetzbaryt, genaues Fällen des Baryums aus der heiß filtrirten Lösung durch Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrates auf ein geringes Volumen krystallisirt erhalten. Die reine Sulfosäure bildet weiße, rhombische Tafeln oder flache Nadeln, die bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzen, sowie inten-

siv und nachhaltig bitter schmecken. Die *Salze* sind fast alle leicht löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in Warzen von feinen Nadelchen, das *Calciumsalz* in kleinen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet eine weißse Krystallmasse. Essigsaures Kupfer erzeugt nur in der siedenden Lösung der Säure einen grünlichen, pulverigen Niederschlag. *Dimethyloxychinolin*,  $C_{11}H_{10}(OH)N$ , entsteht, wenn man langsam die Sulfosäure in 6 Thle. geschmolzenes Natron (mit wenig Wasser) einträgt. Dabei wird ein Harz abgeschieden und es ergiebt sich eine grünliche Schmelze. Man unterbricht das Erhitzen, sobald chinolinartig riechende Dämpfe auftreten, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, übersättigt das Filtrat mit Soda und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten ein Oel hinterläßt. Dieses erstarrt zu radial angeordneten grünen Nadeln, hat einen theils phenol-, theils chinolinartigen Geruch, löst sich in Alkalien wie in Säuren und schmilzt bei  $44^{\circ}$ . Wasser nimmt diese Oxybase schwer, Alkohol und Aether leicht auf. Das aus wässriger Flüssigkeit gefällte *Chloroplatinat*,  $[C_{11}H_{10}(OH)N \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , bildet gelbe Nadelchen. — Bei der Oxydation des  $\alpha$ - $\gamma$ -*Dimethylchinolins* (12 g), nach dem Lösen des letzteren in Wasser (80 g) und concentrirter Schwefelsäure, mit einem allmählich zugesetzten Gemische von Chromsäure (60 g), Wasser (100 g) und concentrirter Schwefelsäure (92 g), wobei sich zunächst das Chromat der Base in lockeren Nadelchen abscheidet, in der Siedehitze (acht Stunden) entstand *Lepidinmonocarbonsäure*,  $C_9H_5N(CH_3)CO_2H$ <sup>1)</sup>. Zur Isolirung der letzteren wurde etwas überschüssige Chromsäure mit schwefliger Säure reducirt, das Chromoxyd durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen, die Fällung wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und salpetersaures Silber hinzugefügt. Es fiel dann das schwer lösliche *Silbersalz* (siehe unten) aus, welches man mit Wasser und Schwefelwasserstoff zersetzte. Das Filtrat wurde verdampft

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 989.

und der Krystallrückstand wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so resultirende reine Lepidinmonocarbonsäure ist wasserfrei, schmilzt bei  $240^{\circ}$  und zerfällt wenig oberhalb dieser Temperatur in Chinaldin und Kohlensäure. Die Säure löst sich viel leichter in heissem als in kaltem Wasser. Die Lösung hat einen zuerst sauren, dann stark bitteren Geschmack. Verdünnte Mineralsäuren nehmen sie leicht auf. Aus der concentrirten Lösung in Salzsäure fällt Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Essigsaures Kupfer erzeugt in einer Lösung der Säure einen grünen, amorphen Niederschlag des *Kupfersalzes*. Das *Baryumsalz* krystallisirt in schwer wieder löslichen Nadelchen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt nur ein Theil der Säure unzersetzt. Das *Silbersalz*,  $C_9H_5N(CH_3, CO_2Ag)$ , krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser als ein Pulver aus, das unter dem Mikroskope weisse Nadelchen aufweist. Es ist lichtbeständig, wasserfrei und löst sich leicht in Ammoniak wie in verdünnter Salpetersäure. Die Säure ist  *$\alpha$ -Methylchinolin- $\gamma$ -monocarbonsäure*,  $C_6H_4=[-C(CO_2H)=CH-C(CH_3)=N-]$ . Sie ist identisch mit Böttinger's<sup>1)</sup> *Aniluvitoninsäure*, welche aber 1 Mol. Krystallwasser enthalten haben soll. Pfitzinger erhielt dieselbe Säure neuerdings aus *Isatinsäure* und *Aceton*. — Bei der Oxydation des  *$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins* mit übermangansaurem Kalium in alkoholischer Flüssigkeit resultirte eine sehr leicht in Wasser lösliche, syrupöse *Pyridincarbonensäure*, die seither nicht rein erhalten werden konnte. Bei der Oxydation der obigen  *$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolinmonosulfosäure* entstanden neben viel Oxalsäure Spuren einer *Pyridincarbonensäure*. — Derselbe erhielt in schlechter Ausbeute das *Cincholepidin* oder  *$\gamma$ -Methylchinolin*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-CH=N-]$ <sup>2)</sup>, indem Er in ein Gemisch von *Methylal* (30 g) mit *Aceton* (30 g) in der Kälte Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitete, nach Zusatz von *Anilin* (30 g) in concentrirter Salzsäure (70 g) mehrere Stunden im Wasserbade erwärmte, später Wasser und Alkali zusetzte, mit Wasserdampf

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 834; f. 1883, 1219. — <sup>2)</sup> JB. f. 1855, 550; f. 1880, 950; f. 1882, 1112; f. 1885, 987.

destillirte, das übergegangene Oel in Aether löste, die filtrirte Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure fällte, den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge zersetzte, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufnahm, diese Lösung mit festem Aetzkali trocknete und verdunstete. — Wenn man *Acetaldehyd* (1 Mol.) mit *Acetophenon* (1 Mol.) mischt, Salzsäuregas unter Kühlen mit Wasser von aussen und bis zur Sättigung einleitet, eine Lösung von *Anilin* (1 Mol.) in 2 Thln. concentrirter Salzsäure hinzufügt und mehrere Stunden im Wasser- oder Sandbade erhitzt, so entsteht  $\gamma$ -*Phenylchinaldin*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=N-]$ <sup>1)</sup>. Zur Isolirung des letzteren wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen, die rückständige Lösung mit Alkali und Dampf destillirt, der Rückstand in viel überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Ferrocyankalium gefällt, der hellgelbe Niederschlag mit Natronlauge zersetzt, die Lösung mit Aether geschüttelt, bis sich zwei klare Schichten bilden, die Aetherlösung verdunstet, der Rückstand in überschüssiger Salzsäure gelöst, salpetrigsaures Kalium hinzugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, gekocht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether extrahirt und dessen Verdunstungsrückstand in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Nadeln des *Sulfates* des  $\gamma$ -Phenylchinaldins. Dieses Salz erscheint aus Wasser in hübschen, langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge, Aufnehmen der öligen Base in Aether und Verdunstenlassen dieser Lösung resultirt das  $\gamma$ -Phenylchinaldin als ein Oel, welches im Vacuum rasch erstarrt (rhombische Tafeln?), bei 98 bis 99° schmilzt, sich in verdünnten Säuren mit schön blauer Fluorescenz, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Das *Dichromat* ergiebt sich als ein rasch zu Nadeln erstarrendes gelbes Oel, welches aus Wasser in langen, gelben Nadeln erscheint. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$ , ist ein gelber, pulveriger Niederschlag, der sich schwer in siedendem, schwach salzsäurehaltigem

<sup>1)</sup> Königs u. Geigy, JB. f. 1885, 1643.

Wasser löst und beim Erkalten als gelbrothes Krystallpulver vom Schmelzpunkt  $225^{\circ}$  wieder abgeschieden wird. — Nach Beyer verlaufen die Synthesen der drei hier besprochenen Chinolinbasen im Sinne der folgenden Gleichungen:  $\text{HCHO}$  (Formaldehyd) +  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (Aceton) =  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (Methylaceton) +  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  +  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  =  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-]$  (Cincholepidin) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2$ ; ferner  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Acetaldehyd) +  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (Aceton) =  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (Aethylidenaceton) +  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  +  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$  =  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-]$  (Dimethylchinolin) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2$ ; endlich  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Acetaldehyd) +  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$  (Acetophenon) =  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COC}_6\text{H}_5$  (Aethylidenacetophenon) +  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$  =  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-]$  ( $\gamma$ -Phenylchinaldin) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2$ .

L. Reher<sup>1)</sup> hat  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Aethylchinolin dargestellt, indem Er *Chinolinjodäthylat* zwei Stunden hindurch auf  $280$  bis  $290^{\circ}$  erhitzte. Das mit Salzsäure versetzte harzige Reactionsproduct liefs bei der Destillation mit Wasserdampf wenig eines Gemisches von *Kohlenwasserstoffen* übergehen, unter welchen sich anscheinend *Naphtalin* vorfand. Der Destillationsrückstand lieferte mit Kalilauge und Dampf ein Gemisch der beiden Aethylchinoline. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und fractionirt destillirt. Die von  $240$  bis  $280^{\circ}$  siedende Hauptfraction enthielt die beiden Aethylchinoline neben wenig Chinolin, welches letztere leicht entfernt werden konnte. Nach sehr häufiger Rectification resultirten zwei bei  $255$  bis  $260^{\circ}$  resp.  $270$  bis  $275^{\circ}$  siedende Fractionen in geringer Menge. — Die erstere stellte das  $\alpha$ -Aethylchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ , vor. Dasselbe ist sehr hygroskopisch. Es bildete eine farblose, chinolinartig riechende, schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit, die in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether nur zähflüssig wurde. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* krystallisiren schwer. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und zerfliessen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2995.

schnell an der Luft. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*,  $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ , erscheint aus heissem Wasser oder Alkohol in langen, feinen, weissen, bei  $118^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt aus fast concentrirter Salzsäure in derben, unter Zersetzung bei  $190^\circ$  schmelzenden Tafeln. Das *Chloraurat*,  $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot (AuCl_3)_2$ , erscheint aus heisser, concentrirter Salzsäure in schönen, canariengelben, bei  $142^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das *Zinnchlorürdoppelsalz*,  $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , krystallisirt aus wenig verdünnter Salzsäure in weissen Drusen. Das *Pikrat*,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , fällt aus heissem Wasser oder Alkohol in prachtvollen, langen, gelben, bei  $146$  bis  $147^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. Das *Chromat* und das *Zinkdoppelsalz* resultirten als schwer lösliche, rothe Tropfen, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrten. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte das  $\alpha$ -Aethylchinolin, wie zu erwarten war, die Chinaldinsäure. Durch Reduction entstand *Tetrahydro- $\alpha$ -äthylchinolin*,  $C_{11}H_{15}N$ . Hierfür wurde  $\alpha$ -Aethylchinolin mit Zinn und Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten die flüssige Hydrobase, welche bei  $259$  bis  $263^\circ$  siedete. Ihr *Chlorhydrat* bildet in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche, weisse Nadeln, die luftbeständig sind. Das *Chloroplatinat* fällt als braunrother, amorpher Niederschlag aus. Das *Chromat* wird als dunkle Fällung erhalten. Das *Quecksilberchlorid*- und das *Zinkchloriddoppelsalz* sind ölig. Kaliumnitrit veranlaßt zunächst eine purpurrothe Färbung und dann Ausscheidung einer braunrothen, flüssigen, allmählich erstarrenden *Nitrosoverbindung*. Eisenchlorid giebt in den Lösungen der Salze der Hydrobase eine blutrothe Färbung. — Die oben erwähnte, bei  $270$  bis  $275^\circ$  siedende Fraction war der Hauptmenge nach  $\gamma$ -Aethylchinolin,  $C_9H_5(C_2H_5)N$ , neben wenig *Diäthylchinolin*,  $C_9H_5(C_2H_5)_2N$ . Das  $\gamma$ -Aethylchinolin gleicht in seinen äusseren Eigenschaften völlig der  $\alpha$ -Base. Das Nämliche gilt von den respectiven *Salzen*. Das *salzsaure  $\gamma$ -Aethylchinolin* löst sich

sehr leicht in Wasser und ist zerfließlich an der Luft. Es stellt weiße Krystalle vor. Das ebenfalls leicht lösliche *Nitrat*,  $C_{11}H_{11}N \cdot HNO_3$ , erscheint aus wenig Alkohol in weißen, sich leicht bräunenden, aber luftbeständigen Nadeln vom Schmelzpunkt  $115,5^\circ$ . Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*,  $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ , ist in heißem, salzsäurehaltigem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildet weiße, bei  $154^\circ$  schmelzende Nadeln. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , fällt aus wässriger Flüssigkeit als körnige Krystallmasse aus und erscheint aus heißer, concentrirter Salzsäure in schönen, braunen, bei  $204^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden, wasserfreien Blättern. Das *Pikrat*,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , krystallisirt aus heißem Wasser oder Alkohol in langen, gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei  $178$  bis  $180^\circ$  schmelzen. Das *Chloraurat*,  $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot (AuCl_3)_2$ , resultirt aus heißer, concentrirter Salzsäure in gelben, feinen Nadeln. Das durch Erhitzen der Base (1 Mol.) mit Jodmethyl (1 Mol.) auf  $100^\circ$  erhaltene *Jodmethylat* bildet gelbe, bei  $149^\circ$  schmelzende Krystalle. Das *Chromat* ergab sich als schweres, nicht erstarrendes Oel. Bei der Oxydation des  $\gamma$ -Aethylchinolins mit Chromsäure entstand, entsprechend der angenommenen Constitution der Base, Cinchoninsäure (Schmelzpunkt  $249$  bis  $250^\circ$ ). Das aus dem  $\gamma$ -Aethylchinolin nach dem für die  $\alpha$ -Base angegebenen Verfahren gewonnene Reductionsproduct siedete bei  $271$  bis  $275^\circ$ . Das *Chlorhydrat* dieser *Hydrobase* war nicht krystallisirt zu erhalten. Platinchlorid erzeugte in seiner Lösung einen braunen, amorphen Niederschlag. Die *Nitrosoverbindung* ergab sich als dunkelrothes Oel. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze des  $\gamma$ -Aethylchinolins blutroth. Eine *Monosulfosäure*,  $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$ , des letzteren entstand durch (10 stündiges) Erhitzen der Base mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf  $260^\circ$ , bis eine Probe der Flüssigkeit durch Kalilauge nicht mehr gefällt wurde. Man gießt darauf in viel Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, dampft ein, fällt das Baryum genau mit Schwefelsäure aus und filtrirt in der Hitze. Aus dem Filtrate schied sich die Sulfosäure als weißes, feines, krystallinisches Pulver aus, welches bei  $315^\circ$  noch



nicht schmolz. Die Säure löst sich nicht in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Aus letzterem krystallisirt sie in feinen, glänzenden Nadeln. Das *Baryum*-, *Calcium*- und *Sibersalz* bilden feine, weiße Krystalle. — In der oberhalb 280° siedenden Fraction des aus *Chinolinjodäthylat* erhaltenen Basengemisches liefs sich mit Hülfe des *Quecksilberchloriddoppelsalzes*,  $C_9H_5(C_2H_5)_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ , noch ein *Diäthylchinolin* nachweisen. Dieses Salz bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weiche, bei 116° schmelzende Krystalle.

J. Levin und P. Riehm<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von reinem *Aceton* (Siedepunkt 56,5°) auf *m-Xylidin* als Hauptproduct (30 Proc. der theoretischen Ausbeute) ein *Tetramethylchinolin*,  $(CH_3)_2C_6H_2 = [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$ , erhalten, welches nach der Gleichung  $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2 + 2CH_3COCH_3 = (CH_3)_2C_6H_2 = [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-] + 2H_2O + CH_4$  entsteht. Die Base ist fest, löst sich leicht in Aether und erscheint aus solchem in weissen, wohl ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Sie schmilzt bei 84° und siedet unzersetzt bei 284 bis 285° (uncorrigirt). Ihr Geruch ist ein angenehm aromatischer. Die *Salze* zeigen die charakteristischen, allgemeinen Eigenschaften der Chinolinderivate, namentlich starke Fluorescenz in den Lösungen und stark bitteren Geschmack. Das *saure Sulfat*,  $C_{13}H_{15}N \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt in langen, feinen, weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Aus letzterer Lösung wird das Salz durch Ueberschichten mit Aether in Krystallen erhalten. Dasselbe ist wasserfrei, zersetzt sich theilweise bei 235° und schmilzt bei 243°. Das *saure Chromat*,  $(C_{13}H_{15}N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$  (*Pyrochromat*), wird aus der wässerigen Lösung des Sulfats durch Kaliumdichromat gefällt. Es löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. Aus heißer, wässriger Lösung resultirt es in langen, feinen, dunkelorange-gelben Nadeln. Am Lichte wird das Salz unter schwacher Zersetzung dunkler. Das durch Sublimation gereinigte *Chlorhydrat* bildet weiße, feine, äußerst leicht in Wasser und Alkohol lös-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1394.

liche Nadelchen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein hellgelber, schwer löslicher Niederschlag.

O. Döbner und W. v. Miller<sup>1)</sup> berichteten über Derivate des  $\alpha$ -Phenylchinolins<sup>2)</sup>. Die Base wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit, unter Bildung von Oxalsäure, nur sehr schwer angegriffen. Wird dagegen das  $\alpha$ -Phenylchinolin (5 g) in heißem Wasser (700 ccm) suspendirt und so lange verdünnte Schwefelsäure langsam hinzugefügt, bis die Base vollständig in Lösung gegangen ist, sodann nach dem Erkalten allmählich übermangansaures Kalium (11 g) in wässriger Lösung (250 ccm) eingetragen, so erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaction. Die dabei entstehende *Benzoylanthranilsäure* (*Benz-o-amidobenzoësäure*),  $C_6H_4(COOH)NHCOC_6H_5$ <sup>3)</sup>, fällt mit dem Manganoxyniederschlag zu Boden. Man kocht letzteren mit Sodalösung und fällt aus dem Filtrate jene Säure durch Neutralisiren mit Salzsäure aus. Die mit Aether aufgenommene und aus Alkohol umkrystallisirte Benzoylanthranilsäure bildete lange, bei 177° schmelzende Nadeln. Sie wurde durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110° in Benzoësäure und Anthranilsäure übergeführt. Die Oxydation des  $\alpha$ -Phenylchinolins verläuft nach der Gleichung  $C_6H_4 = [-N=C(C_6H_5)-CH=CH-] + O_3 = C_6H_4(COOH)NHCOC_6H_5 + CO_2$ . — Dieselben haben noch einige neue Derivate des  $\alpha$ -Phenylchinolins beschrieben. Das *Pikrat*,  $C_{15}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich aus heißer, alkoholischer Lösung in gelben Blättchen ab. Das bei mehrstündigem Erhitzen der Base mit Jodmethyl am Rückflusskühler oder in geschlossenem Rohre im Wasserbade entstehende *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{11}N \cdot CH_3J$ , erscheint aus Alkohol in orangefarbigem, derben, bei 197° schmelzenden, schwer in Wasser, nicht in Aether löslichen Krystallen. Wird das  $\alpha$ -Phenylchinolin drei bis vier Stunden mit Zinn und Salzsäure erwärmt, das Product mit Natronlauge übersättigt, mit Aether extrahirt, dieser Auszug mit Aetzkali getrocknet und verdunstet, so erhält man *Tetrahydro- $\alpha$ -phenylchinolin*,  $C_{15}H_{15}N$ . Dieses siedet bei

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1194. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1310, 1326. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 843; f. 1883, 702.

341 bis 344°, stellt ein farbloses, zähes Oel vor und löst sich leicht in Aether, heißem Alkohol, nicht in Wasser. Das *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{15}N \cdot HCl$ , krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Nadeln und löst sich sehr schwer selbst in heißem Wasser. Das *Platindoppelsalz* ist ein gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wenn man die Hydrobase in Salzsäure löst, so scheidet sich das salzsaure Salz krystallinisch ab. Die Flüssigkeit giebt mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung eine ölige Abscheidung einer *Nitrosoverbindung*,  $C_{15}H_{14}N(NO)$ . Nach dem Aufnehmen in Aether und Verdunsten des letzteren krystallisirt der Körper auch in der Kälte nicht. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert derselbe die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Bei der Darstellung<sup>1)</sup> des  $\alpha$ -Phenylchinolins aus Anilin, Zimmtaldehyd und Salzsäure bei 180 bis 200° entsteht in erheblicher Menge als Nebenproduct das *Chlorid* einer *Ammoniumbase*. Dasselbe wird nach Abscheidung des  $\alpha$ -Phenylchinolins durch Natronlauge mit Hülfe einer gesättigten Chlornatriumlösung niedergeschlagen. Wenn man das Product in heißem Wasser löst und nochmals mit Kochsalz ausfällt, so resultirt jenes Chlorid in farblosen Nadeln. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether bildet der Körper feine, lange Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}NCl \cdot 2H_2O$ , welche im Vacuum über Schwefelsäure das Wasser abgeben. Das Chlorid löst sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether. Ammoniak scheidet selbst in der Siedehitze das Chlor nicht ab. Concentrirte Alkalilaugen zersetzen den Körper unter Verharzung. Aus der heißen, salzsauren Lösung schlägt Platinchlorid ein krystallinisches, sehr schwer lösliches *Chloroplatinat*,  $(C_{17}H_{16}NCl)_2 \cdot PtCl_4$ , vom Schmelzpunkt 227 bis 234° nieder. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Chlorids in Wasser das gesammte Chlor aus. Dabei entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes *Nitrat*. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Chlorid ein nadelförmiges, schwer lösliches *Sulfat*. Das aus der heißen Lösung des letzteren durch Kaliumdichromat gefällte beständige *Chromat* kry-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1326.

stallisirt in feinen Nadeln. Das erwähnte Chlorid ist  $\alpha$ -*Phenylchinolinchloräthylat*,  $C_{15}H_{11}N \cdot C_2H_5Cl$ , denn das aus  $\alpha$ -Phenylchinolin und Jodäthyl dargestellte *Jodäthylat*, welches gelbe, bei  $195^\circ$  schmelzende, schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Prismen vorstellt, giebt durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Chlorsilber jenes Chlorid. Wahrscheinlich entsteht jenes Chloräthylat bei der Darstellung des  $\alpha$ -Phenylchinolins in Folge einer theilweisen Spaltung des Zimmtaldehyds durch die Salzsäure in Benzaldehyd und Acetaldehyd, welcher letztere durch den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff zu Aethylalkohol reducirt und weiter durch die Salzsäure in Chloräthyl verwandelt wird.

F. Just<sup>1)</sup> publicirte weiter<sup>2)</sup> über Synthesen von *Chinolinderivaten*. Aus dem früher<sup>3)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -*Phenyl- $\beta$ -carboxäthyl- $\gamma$ -oxychinolin* ( $\alpha$ -*Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -monocarbonsäure-Aethyläther*),  $C_6H_4=[-C(OH)=C(CO_2C_2H_5)-C(C_6H_5)=N-]$ , lassen sich leicht weitere Derivate des  $\alpha$ -*Phenylchinolins* gewinnen. Bei kurzem Erhitzen jenes Aethers mit heißer, verdünnter Kalilauge entsteht eine klare Lösung, die das Kaliumsalz der  $\alpha$ -*Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -monocarbonsäure*<sup>3)</sup> ( $\alpha$ -*Phenyl- $\beta$ -carboxyl- $\gamma$ -oxychinolin*),  $C_6H_4=[-C(OH)=C(CO_2H)-C(C_6H_5)=N-]$ , enthält und auf Zusatz von Salzsäure die freie Carbonsäure als voluminösen Niederschlag ausfallen läßt. Letzterer läßt sich aus verdünnter Essigsäure krystallisiren. Die Verbindung schmilzt bei  $232^\circ$  und entwickelt in höherer Temperatur Kohlensäure. Sie löst sich fast nicht in kaltem Wasser und Aether, schwer in heißem Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Freie und kohlensaure Alkalien nehmen sie schon in der Kälte leicht auf. Aus den Carbonaten der alkalischen Erden treibt die Säure in der Hitze die Kohlensäure aus und liefert gut charakterisirte Salze. Das *Calciumsalz*,  $(C_{16}H_{10}NO_3)_2Ca \cdot xH_2O$ , das *Baryum-* und *Strontiumsalz* bilden zarte, weißse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*,  $C_{16}H_{10}NO_3Ag$ , ist ein

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1462. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 952; dieser JB. Seite 901, 905. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 952.

dicker, weißer, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger Niederschlag. In Wasser ist es schwer löslich. Beim Erhitzen desselben im Wasserstoffstrome entstehen glatt Kohlensäure, Silber und  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin,  $C_6H_4=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)=N-]$ . Letzteres läßt sich mit gleich gutem Erfolge durch Erhitzen des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxäthyl- $\gamma$ -oxychinolins mit Salzsäure unter Druck oder durch Erhitzen des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyl- $\gamma$ -oxychinolins über seinen Schmelzpunkt darstellen. Die Ausbeuten sind fast die theoretischen. Zur Ausführung der ersteren dieser beiden Methoden erhitzt man  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxäthyl- $\gamma$ -oxychinolin mit mäßig starker Salzsäure zwei bis drei Stunden auf etwa  $150^\circ$ , wobei Kohlensäure und Chlormethyl frei werden, und krystallisirt das Reactionsproduct nach dem Absaugen aus Alkohol um. Das sich so ergebende *Chlorhydrat*,  $(C_{15}H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot H_2O$ , des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolins schmilzt unter Zersetzung bei  $234^\circ$ . Die aus dem Salze durch Kochen mit Soda sofort in reinem Zustande resultirende freie Base löst sich nicht in Aether, sehr schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol und erscheint aus letzterem in farblosen, bei  $253^\circ$  schmelzenden Blättchen, die bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt destilliren. Die Verbindung besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird sie schon durch Kohlensäure niedergeschlagen. Aus salzsaurer Flüssigkeit fällt Platinchlorid ein schön krystallisirendes *Chloroplatinat*. Um die Base glatt aus dem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyl- $\gamma$ -oxychinolin zu gewinnen, genügt es, erstere zu destilliren oder so lange auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt zu erhitzen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Bei der Destillation des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolins mit Zinkstaub <sup>1)</sup> entsteht  $\alpha$ -Phenylchinolin,  $C_6H_4=[-CH=CH-C(C_6H_5)=N-]$ .

W. Königs und J. U. Nef <sup>2)</sup> haben *Py-3-Phenylchinaldinsäure* und *Py-3-Phenylchinolin* aus dem *Py-3-Phenylchinaldin* dargestellt, welches letztere Geigy und Königs <sup>3)</sup> aus o-Amido-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 952. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2427. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1643; vgl. auch C. Beyer, diesen JB. S. 939 (aus Anilin, Salzsäuregas, Acetophenon u. Paraldehyd).

benzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali erhalten hatten. — Da das Py-3-Phenylchinaldin,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=N-]$ , von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung nur schwer angegriffen wird, so wurde es zunächst in das *Phtalon*<sup>1)</sup> übergeführt und dieses oxydirt. Zur Darstellung des Phtalons empfiehlt es sich, 5 Thle. Phenylchinaldin mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. Chlorzink sechs bis acht Stunden auf 150 bis 160° zu erhitzen, das Product in warmer, concentrirter Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung allmählich in Eiswasser zu gießen. Das Phtalon fällt alsdann in gelben Flocken aus, während unverändertes Phenylchinaldin gelöst bleibt. Das erstere wird nach dem Abfiltriren mit verdünnter Sodalösung ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 100 Proc. vom Gewichte des Phenylchinaldins. — Um das Phtalon zu oxydiren, wird 1 Thl. (trocken) desselben mit 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und so lange allmählich eine Lösung von 2½ Thln.<sup>2)</sup> Chromsäure in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:5) hinzugefügt, bis eine Probe des festen Reactionsproductes nach dem Waschen mit Wasser sich klar in wenig verdünnter, heißer Natronlauge löst. Das abgeschiedene dunkelgelbe Oxydationsproduct ist das *chromsaure Salz* der *Py-3-Phenylchinaldinsäure*. Es wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit wenig Natronlauge zersetzt und wird der heiß filtrirten Flüssigkeit viel Natronlauge hinzugesetzt. In Folge davon scheidet sich das in der überschüssigen Lauge sehr schwer lösliche *Natriumsalz* der Phenylchinaldinsäure in farblosen Flocken vollständig ab. Das mit verdünnter Natronlauge gewaschene Salz ergiebt durch vorsichtige Zersetzung in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die freie *Py-3-Phenylchinaldinsäure*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CO_2H)=N-]$ , in gelben, in den üblichen neutralen Lösungsmitteln schwer löslichen Nadeln. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz die Säure bei 171°. Die Ausbeute an dieser Säure betrug etwa 50 Proc. vom angewandten Phtalon. Die Säure liefert Salze mit Basen

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1643. — <sup>2)</sup> Thle. auf ccm.? ½ Thl.? (F).

und mit Säuren. Sehr schön ist das *Chloroplatinat*, welches sich aus einer salzsauren Lösung der Säure nach Zusatz von Platinchlorid langsam in langen, gelben Nadeln abscheidet. Dieselben lösen sich beim Erwärmen leicht wieder auf. Das *Chromat* fällt aus einer Lösung des Sulfats auf Zusatz von Kaliumdichromat langsam in gelben platten Nadeln aus. Von den Salzen der Phenylchinaldinsäure mit Basen sind besonders diejenigen des Natriums und Kaliums charakteristisch. Beide werden durch überschüssige Natron- oder Kalilauge in farblosen Nadeln vollständig ausgefällt. Das *Natriumsalz* erscheint aus Wasser mit geringem Natronlaugegehalte in farblosen, breiten, nicht leicht in kaltem Wasser löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein farbloser, flockiger Niederschlag, der beständig ist und beim Kochen krystallinisch wird. Chlorcalcium, salpetersaures Blei und schwefelsaures Kupfer erzeugen in einer Lösung des Natriumsalzes schwer lösliche, flockige Niederschläge, die in der Wärme etwas dichter werden. Das *Baryumsalz* erscheint aus heisser, wässriger Lösung in federartigen, feinen Krystallgebilden. — Wenn die freie Säure für sich in Portionen von je 1 g zunächst auf dem Wasserbade, dann auf 180 bis 190° erhitzt wird, so tritt eine lebhafte, in etwa einer viertel Stunde zu Ende gehende Gasentwicklung ein und es entsteht *Py-3-Phenylchinolin*,  $C_6H_4 = [-C(C_6H_5)=CH-CH=N-]$ , in nahezu theoretischer Ausbeute. Um die Base zu isoliren, wird das Reactionsproduct in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und die von letzterem abgezogene wässrige Flüssigkeit nach dem Kochen mit Thierkohle mit Ammoniak versetzt. Die ölig ausfallende, rasch erstarrende Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt 61 bis 62°, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Das Phenylchinolin ist sehr leicht in Alkohol, Aether und den meisten indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, löslich. Es erscheint aus Aether oder Ligroin in farblosen, prachtvollen Nadeln. Das *Sulfat* und das *Chlorhydrat* lösen sich leicht und fluoresciren in stark verdünnter Flüssigkeit blauviolett. Das gelbe *Pikrat* löst sich schwer in Alkohol, aus



dem es sich in schönen Krystallen abscheidet. Das *Chromat* bildet in der Wärme leicht lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat* stellt gelbe, vierseitige, in heißem Wasser schwer lösliche Tafeln vor. Das Salz ist wasserfrei, schmilzt bei etwa  $245^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . — Bei der Darstellung des *Py-3-Phenylchinaldins* nach Geigy und Königs<sup>1)</sup> wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von o-Nitrobenzylchlorid und reinem Benzol unter den dort angegebenen Bedingungen außer dem Hauptproducte, dem o-Mononitrodiphenylmethan, immer geringe Mengen basischer Substanzen entstehen. Wird die saure, stark fluorescirende Lösung der letzteren mit Natriumnitrit behandelt, so resultirt eine noch näher zu untersuchende, phenolartige Substanz, ferner anscheinend ein Nitrosoamin. Das eine der basischen Producte widerstand der Einwirkung der salpetrigen Säure. Dasselbe giebt ein schwer lösliches *Chromat*, welches aus heißer, sehr stark verdünnter Chromsäurelösung in langen, rothgelben Nadeln krystallisirt. Die freie Base krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt  $107^{\circ}$ . Die Base wurde als *Acridin*,  $\text{C}_6\text{H}_4 = \underbrace{[-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-]}$ , erkannt. Als o-Amidobenzo-

phenon (1 g) mit Chlorzink (1 g) und wenig Wasser zwei bis drei Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt wurde, entstand keine Spur von Acridin, sondern es wurde in reichlicher Menge Benzoësäure, sowie Anilin, etwas Harz und eine geringe Menge eines festen, schwächer basischen Productes erhalten.

S. Gabriel<sup>2)</sup> fand, daß das (3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin,  $\text{C}_6\text{H}_4 = [-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}=\text{CCl}-]$ <sup>3)</sup>, eine sehr schwache Base ist. Es löst sich nur in sehr viel concentrirter, heißer Salzsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Stark saure Platinchloridlösung scheidet dagegen ein *Platindoppelsalz* in röthlich-weißen Nadeln aus. Dieses zerfällt auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base. In dem bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salze waren auf 1 Atom Platin 10 Atome Chlor enthalten. Es lag also kein

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1643. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 830. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 973 f.

normales Salz vor. — Als *Isobenzalptalimidin* <sup>1)</sup> (1 Thl.) in heißem Eisessig (8 Thln.) gelöst und durch die kalt gewordene Flüssigkeit salpetrige Säure bis zur Grünfärbung eingeleitet wurde, trat merkliche Wärmeentwicklung ein und das Ganze erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen. Aus der Mutterlauge fällte Wasser noch eine weitere Menge desselben Körpers. Letzterer — das (3, 1, 4)-*Phenyloxynitroisochinolin*,  $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$  — erscheint aus siedendem Alkohol, worin er sich schwer löst, in kleinen, gelben Krystallen. Die Verbindung löst sich leicht in kochendem Eisessig, schwer in Aether und kaltem, leichter in heißem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroin. Sie sintert von etwa 225° ab zusammen und schmilzt gegen 245° unter schwacher Zersetzung. In heißer Natronlauge löst sie sich mit rothgelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich ein *Natriumsalz* in sehr feinen, gelben Nadeln aus, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Wird das Phenyloxynitroisochinolin (1 g) mit Aetzkali (1 g), Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl (4 g) zwei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (3, 1, 4)-*Phenylmethoxynitroisochinolin*,  $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OCH_3)-]$ . Zur Isolirung des letzteren wurde die resultirende, gelbe Lösung eingedampft, mit Wasser gefällt und die so erhaltene gelbe Krystallisation in heißem Alkohol gelöst, aus welchem sich der Körper in schwefelgelben, bei 167 bis 169° schmelzenden, platten Krystallen abschied. Diese werden ziemlich leicht von heißem Alkohol, leicht von Chloroform, Benzol, heißem Eisessig, ferner auch von Aether, schwer von Ligroin und Schwefelkohlenstoff, nicht von Alkalien aufgenommen. — *Nitroisobenzalptalimidin* verhält sich bei der Reduction anders als das Nitrobenzalptalimidin. Während letzteres mit Jodwasserstoff und Phosphor Benzylptalimidin liefert, giebt das Nitroisobenzalptalimidin bei gleicher Behandlung *Monoamidoisobenzalptalimidin* oder (3, 1, 4)-*Phenyloxyamidoisochinolin*,  $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-NH-CO-]$ , resp.  $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$ . Man kocht

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 972.

zu dem Zwecke 1 Thl. Nitroisobenzalptalimidin eine halbe Stunde lang mit 1 Thl. rothem Phosphor und 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$ , verdünnt mit Wasser, zieht den Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, dampft stark ein, übersättigt mit Ammoniak und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Alsdann scheidet sich die neue Base in kugligen, aus feinen, gelben Nadeln gebildeten Aggregaten aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol beginnt sie bei  $180^{\circ}$  zusammenzusintern und schmilzt bei etwa  $190^{\circ}$ . Der Körper wird leicht von Eisessig und heißem Alkohol, mäßig leicht von heißem Benzol, schwer von Chloroform und Aether, kaum von Schwefelkohlenstoff und Ligroin aufgenommen. Wird die Substanz mit verdünnter Natronlauge gekocht, so löst sie sich mit gelber Farbe. — Das *Nitroisobenzalptalimidin* verhält sich gegen Phosphoroxychlorid völlig analog wie das Isobenzalptalimidin <sup>1)</sup>. Wird jenes mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid unter Zusatz einer geringen Menge Phosphorpentachlorid gekocht, so entsteht bald eine klare Lösung. Beim Eintröpfeln der letzteren in abgekühlten Alkohol fällt (3,1,4)-*Phenylchlornitroisochinolin*,  $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=CCl-]$ , als hellgelbes Krystallpulver aus. Dasselbe schmilzt bei  $155$  bis  $156^{\circ}$ , riecht beim Erwärmen moschusähnlich und löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroin. Als dieser Körper mit 1 Thl. rothem Phosphor und 5 Thln. Jodwasserstoffsäure gekocht wurde, bis alles Oel in Lösung gegangen war, entstand (3,4)-*Phenylamidoisochinolin*,  $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-N=CH-]$ . Zur Isolirung des letzteren wurde nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen mit siedendem Wasser versetzt, bis zum Verschwinden der gelben Trübung gekocht und heiß filtrirt. Es schied sich alsdann beim Erkalten des Filtrates das *Jodhydrat*,  $C_{15}H_{11}N_2.HJ$ , der Base als ein gelbes Krystallpulver aus, welches aus kochendem Alkohol in gelben, glänzenden Krystallen erschien. Um dasselbe in die freie Base zu verwandeln, löst man ersteres in heißem Wasser

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 972.

versetzt mit Natronlauge und krystallisirt die beim Erkalten ausfallenden Kryställchen aus siedendem Petroleumäther um. Die so resultirenden gelblichen Blättchen und Nadelbüschel schmelzen bei etwas über  $100^{\circ}$ , sind leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mäßig leicht in Aether und Ligroin, leicht in Säuren löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt die concentrirte Säure das *Chlorhydrat* in flachen Nadeln, Platinchlorid das *Chloroplatinat* in langen, orangerothern Nadeln aus. Das (3, 1)-*Phenylchlorisochinolin* (1,5 g) vom Schmelzpunkt  $77$  bis  $78^{\circ}$ <sup>1)</sup> liefert bei  $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  mit einer Lösung von Natrium (0,2 g) in Alkohol (10 ccm) das (3, 1)-*Phenyloxyäthylisochinolin*,  $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$ , zu dessen Reinigung man eindampft, mit Wasser versetzt, die bald erstarrende ölige Fällung abfiltrirt und nach dem Waschen aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt. Die sich ergebenden flachen, farblosen Nadeln schmelzen bei  $45$  bis  $46^{\circ}$  und lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Der Körper ist eine schwache Base, die sich zwar in Salzsäure löst, aber nur bei genügendem Ueberschusse an letzterer ein *Chlorhydrat* in feinen Nadeln liefert. Wasser zersetzt dasselbe unter Abscheidung der Base. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid das schwach röthliche, körnige *Chloroplatinat*,  $(C_{17}H_{15}NO)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

A. Einhorn<sup>2)</sup> ist es gelungen, aus Benzaldehyd und *Tetrahydrochinolin* nach der Skraup'schen Reaction das *Phenylldihydrochinolylmethan*,  $C_6H_5CH=[-C_9H_{10}N]_2$ , zu gewinnen. Es wurde das Hydrochinolin (10 g) in Gemeinschaft mit Benzaldehyd (etwa 4 g) und Chlorzink (10 g) in absolutem Alkohol (20 g) gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Stunde war die Reaction beendet. Man gießt nun in Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und verwandelt ihn in das salzsaure Salz. Dieses erwies sich als in Wasser unlöslich, löste sich aber in heißem, absolutem Alkohol mit rothvioletter Farbe. Die durch Alkali wieder niedergeschlagene Base wurde nach dem Trocknen in Benzol gelöst, welches sie sehr leicht auf-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 973. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1243.

nahm und woraus sie durch sehr umständliche fractionirte Fällung mit Ligroin endlich als schwefelgelbe, mikrokrySTALLINISCHE Substanz ausfiel. Diese wurde beim Reiben elektrisch und schmolz bei 152 bis 153° nach vorherigem Erweichen. Sie zeigt in vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase, indem die Lösung in alkoholischer Salzsäure mit verschiedenen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil) einen *grünen*, isolirbaren *Farbstoff* giebt. — Auch die Nitrobenzaldehyde geben in der beschriebenen Weise mit Tetrahydrochinolin leicht Condensationsproducte. Das mit Hülfe von p-Nitrobenzaldehyd resultirende *p*-Nitrophenyldihydrochinolymethan,  $(\text{NO}_2)_{[4]}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{[11]}\text{H}=[-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}]_2$ , ist unter jenen das bemerkenswertheste. Es ist gelb gefärbt, wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei etwa 177° und liefert bei directer Oxydation einen *grünen Farbstoff*. Wird es dagegen zuvor mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reducirt und dann oxydirt, so ergibt sich ein *violetter Farbstoff*. Es liegt hier also der gleiche Farbenwechsel wie in der Triphenylmethanreihe vor.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin<sup>1)</sup> berichteten über eine neue Reihe von *Chinolinderivaten*, welche in der  $\alpha$ -Stellung des Pyridinringes das Phenylradical, in der  $\beta$ -Stellung ein Radical der Fettreihe enthalten und die durch Condensation von, eine aliphatische Seitenkette in der  $\alpha$ -Position enthaltenden Homologen des Zimmtaldehyds mit primären Aminen entstehen. Ein erster Repräsentant jener Reihe wurde aus  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd und Anilin dargestellt. Zur Bereitung des  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}$ , löst man Benzaldehyd (100 g) in Alkohol (1 Liter), setzt Wasser (5 Liter) hinzu und sofort darauf Propionaldehyd (58 g) nebst 10 procentiger Natronlauge (70 g). Die Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden mit Essigsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel abgezogen, gelöst gebliebene Reste desselben mit Aether extrahirt und mit dem direct gewonnenen der Destillation im Vacuum bei 100 mm Druck unterworfen. Aus dem oberhalb 130° siedenden Antheile resultirte durch Abschei-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 525.

dung mit Natriumdisulfit, Zersetzung der Fällung mit Soda und abermalige Destillation unter nur 100 mm Druck bei 150° der ziemlich reine  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd. Derselbe ist eine hellgelbe, dem Zimmtaldehyd ähnlich riechende, ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit. Seine *Phenylhydrazinverbindung*,  $C_{16}H_{16}N_2$ , krystallisirt aus heißem Alkohol in gelben, platten, bei 137° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd in heißer, verdünnter, alkoholischer Lösung entstand *Phenylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 82°<sup>1)</sup>. Auf Grund der vorstehenden Thatsachen erfolgt die Einwirkung des *Propionaldehyds* auf *Benzaldehyd* im Sinne der Gleichung  $C_6H_5COH + CH_3CH_2COH = C_6H_5CH=C(CH_3)COH + H_2O$ . Durch vierstündiges Erhitzen des  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyds (40 g) mit Anilin (25 g) und concentrirter Salzsäure (25 g) auf 200° entsteht das  $\alpha$ -*Phenyl*- $\beta$ -*methylchinolin*,  $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-C(C_6H_5)=N-]$ . Zur Isolirung des letzteren löst man die dunkelbraune Reaktionsmasse in wenig salzsäurehaltigem Alkohol, verdünnt allmählich mit Wasser, gießt von dem ausfallenden Harze ab, fällt die Lösung mit Aetznatron und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wurde fractionirt destillirt, der oberhalb 250° siedende Antheil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Natrium aufgekocht, von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt, alkalisch gemacht, die Base mit Aether ausgezogen, in das schwer lösliche Pikrat übergeführt und die aus letzterem erhaltene Base nochmals destillirt. Das gewonnene dicke Oel erstarrte nach einigen Tagen, aber nur dann, wenn es von selbst geringen, fremdartigen Beimengungen frei war. Die abgepresste und aus Petroleumäther umkrystallisirte Base bildete concentrisch gruppirte, farblose, bei 52 bis 53° schmelzende Prismen, die nach Haushofer dem rhombischen Systeme angehören. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, und destillirt oberhalb 300°. Salz- und Schwefelsäure nehmen sie leicht auf. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ , resultirt

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 789; f. 1878, 742.

aus verdünnter salzsaurer Lösung als krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löst und beim Erkalten in rothgelben Blättchen auskrystallisirt. Das *Pikrat*,  $C_{22}H_{16}N_4O_7$ , fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in gelben, bei  $202^\circ$  schmelzenden Blättern aus, die sehr schwer von heißem Alkohol aufgenommen werden. Das *Chromat* krystallisirt aus stark verdünnter Lösung in rothen Prismen. — Die alkalische Flüssigkeit von der ersten Ausfällung des rohen  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolins enthält nach dem Extrahiren mit Aether noch geringe Mengen eines *Nebenproductes*, welches nach Verjagen des Aethers durch Aussalzen in feinen Nadelchen abgeschieden wurde. Nach dem Aufnehmen in Alkohol und dem Umkrystallisiren aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Benzol bildete die Verbindung farblose Nadeln von starkem Gehalte an Chlor. Letzteres konnte ihr durch salpetersaures Silber entzogen werden. Die Substanz löste sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ , fiel zuerst amorph aus, ging aber bald in federförmige Kryställchen über. Die Verbindung zeigt den Charakter einer *Ammoniumbase*. Ein analoges *Nebenproduct* entsteht unter gleichen Verhältnissen bei der Darstellung von  $\alpha$ -Phenylchinolin. — Wird *m*-Nitrobenzaldehyd (100 g) in Alkohol (2 Litern) gelöst, mit Wasser (4 Litern) verdünnt und sofort Propionaldehyd (40 g) nebst 10procentiger Natronlauge (70 g) hinzugesetzt, so scheidet sich *m*-*Mononitro- $\alpha$ -methylsimmtaldehyd*,  $C_6H_4(NO_2)_{[2]}C_{[1]}H=C(CH_3)-COH$ , in Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol fast rein sind. Die Ausbeute beträgt mehr als 60 Proc. der theoretischen. Die resultirenden, dünnen Prismen schmelzen bei  $83^\circ$ , lösen sich leicht in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer in heißem Wasser. In der Wärme reducirt der Körper ammoniakalische Silberlösung. Mit Phenylhydrazin vereinigt er sich sehr leicht zu einer aus heißem Alkohol in glänzenden, goldgelben, bei  $135^\circ$  schmelzenden Nadeln erscheinenden *Verbindung*,  $C_{16}H_{15}N_3O_2$ , welche sich am Lichte roth färbt. Das *Anilid*,  $C_6H_4(NO_2)CH=C(CH_3)CH(NHC_6H_5)_2$ , bildet ein salzsaures Salz, das aus heißem, verdünntem Alkohol in gelben Nadeln



krystallisirt; ersteres scheidet sich aus einer Mischung von Anilin und m-Nitro- $\alpha$ -phenylzimmtaldehyd bei längerem Stehen als gelber krystallinischer Körper aus, der aus heissem Alkohol in gelben, bei 170° schmelzenden Nadelchen krystallisirt. Zinn und Salzsäure greifen den m-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd heftig an. Die Reactionsproducte sind noch zu untersuchen. *m-Mononitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin*,  $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-C(C_6H_4NO_{2[s]})=N-]$ , entsteht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Anilin (40 g) mit concentrirter Salzsäure (50 g) und m-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd (50 g) auf 170 bis 180°. Zur Isolirung der Base löst man die dunkelbraune Schmelze in salzsäurehaltigem Alkohol, fällt dunkle Harzmassen durch Wasser aus, übersättigt die abgegossene Flüssigkeit mit Aetznatron, nimmt in Aether auf und läßt dessen Verdunstungsrückstand mehrere Tage hindurch stehen. Es krystallisirt alsdann ein Theil des m-Nitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolins aus, der nach dem Anrühren der Masse mit etwas Aether abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus dem ätherischen Filtrate liefs sich durch Verdunsten, Ansäuern mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Abgiefsen von der Harzfällung, Zusatz von essigsaurem Natrium und Waschen der Fällung mit wenig Aether noch mehr von der rohen Base gewinnen. Zur völligen Reinigung nimmt man am besten die obigen aus Alkohol erhaltenen Krystalle in Benzol auf, fällt Verunreinigungen durch vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther aus, giefst ab, verjagt die Lösungsmittel und krystallisirt nochmals aus heissem Alkohol um. Es resultirt derart die Base in kleinen, bei 145° schmelzenden, leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroin löslichen Blättchen. Das *Chlorhydrat* erscheint aus heifser, verdünnter Salzsäure in concentrisch gruppirten, kurzen Prismen. Mit Wasser zersetzt es sich sofort. Heifser Alkohol nimmt es leicht auf. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{15}H_{11}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , fällt aus heifser, salzsaurer, verdünnt-alkoholischer Flüssigkeit beim Erkalten in langen Nadeln aus. Zinn und concentrirte Salzsäure führen beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Base sehr leicht in *m-Mono-amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin*,  $C_{16}H_{14}N_2$ , über. Nach der Abschei-

dung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und dem Einengen des Filtrates krystallisirt das Chlorhydrat der Amidobase in röthlichen, glänzenden Prismen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heißer, verdünnter Salzsäure völlig rein sind. Zur Abscheidung der Base versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Ammoniak, nimmt die harzartig ausfallende Base in Aether auf und bringt dessen Verdunstungsrückstand mit einem Kryställchen von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolin zusammen, wodurch er zum Erstarren gebracht wird. Durch Umkrystallisiren der Base aus heißem, verdünntem Alkohol resultiren bei 115° schmelzende, sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether lösliche Prismen. Die Base ist zweisäurig. Die neutralen *Salze* sind farblos, die basischen gelb gefärbt, ohne ein Färbevermögen aufzuweisen. Das *neutrale Chlorhydrat*,  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ , bildet gelbliche, glänzende, in Wasser mit gelber Farbe leicht, in kalter, verdünnter Salzsäure schwer lösliche Prismen. Es giebt bei 100° das Wasser ab, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das *Chloroplatinat*,  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , fällt aus einer mit Eiswasser gekühlten salzsauren Lösung der Base auf Platinchloridzusatz als amorpher Niederschlag aus, der in mehreren Stunden in rautenförmige, orangefarbige Täfelchen übergeht. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Versetzt man dagegen eine heiße, verdünnte Lösung der salzsauren Amidobase mit Platinchlorid, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, der sich beim Stehen in concentrisch verwachsene, hellgelbe Blättchen verwandelt. Diese stellen das wasserfreie Chloroplatinat vor. Das m-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin ist mit *Flavanilin isomer*. Das erstere läßt sich unterschiedlich vom letzteren leicht reduciren; jedoch ist das Reactionsproduct schwer rein darzustellen, indem dasselbe, ebenso wie die Salze und das Jodmethylat, sich nicht krystallisirt erhalten liefs. Alle diese Körper bildeten gelbe, syrupöse Massen. Zur Ausführung der Reduction wurde das m-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbade mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Man entfernt darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat bis zur Syrups-

consistenz. Der Rückstand krystallisirte ebensowenig wie derjenige einer Aetherlösung der freien Hydrobase — *m-Monoamido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylhydrochinolin*. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung und erzeugt mit Platinchlorid sowie mit Chromsäure sofort dunkle, amorphe Niederschläge. Durch Erhitzen der Base mit Acetanhydrid, Zersetzung des Ueberschusses an letzterem durch Kochen mit Wasser und Stehenlassen ergab sich das anfangs ölig ausgeschiedene *Diacetylderivat*,  $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$ , der Hydrobase in krystallinischer Form. Aus heissem Alkohol erschien dasselbe in farblosen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt  $178^\circ$ . Säuren lösen es nicht auf.

O. Fischer's Abhandlung<sup>1)</sup> über das *Flavanilin* ist in Form eines Autoreferates auch in ein anderes Journal<sup>2)</sup> übergegangen. Nachzutragen ist Folgendes. Während das Flavanilin gegen Zinn oder Zink und Salzsäure beständig ist, wird es, ebenso wie *Flavenol*<sup>3)</sup> und *Flavolin*<sup>3)</sup>, durch Natrium und Alkohol reducirt. Flavanilin liefert dabei eine *Base*, deren Salze farblos sind, Flavolin eine anscheinend flüssige *Base*, deren Chlorhydrat sehr leicht löslich ist, aus concentrirter Lösung in farblosen, warzenförmigen Krystallen erscheint und mit salpetrigsaurem Natrium in wässriger Lösung ein krystallisirbares Nitrosoamin liefert.

O. Fischer und A. Fränkel<sup>3)</sup> machten eine Notiz über *Diphenylchinolylmethan*. 1 Thl. schwefelsaures Amidotriphenylmethan wurde mit 4 Thln. Glycerin, 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Nitrobenzol bis zum Beginn der Reaction erhitzt, sodann letztere ohne weitere Wärmezufuhr verlaufen lassen, schliesslich das Ganze eine Stunde lang gekocht. Durch Behandlung der mit Wasser verdünnten Masse mit Wasserdampf, Versetzen des Rückstandes mit Alkali, Ausziehen mit Aether, Entfärben des Extractes durch Knochenkohle und Verdunstenlassen desselben resultirte das Diphenylchinolylmethan,  $C_{22}H_{17}N$ , neben etwas Amidotriphenylmethan. Nachdem das letztere durch salpetrige Säure u. s. w. in Oxytriphenylmethan übergeführt worden

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1013. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1036. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 749.

war, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether das reine Diphenylchinolylmethan extrahirt. Dieses erscheint aus Ligroin oder Alkohol in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, welche sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol, schwerer in Petroleumäther lösen. Die Verbindung hat deutlich basische Eigenschaften. Das *Sulfat* und *Chlorhydrat* sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren schön. Das *Chloroplatinat* bildet schöne, gelbrothe Blättchen mit einem Plattingehalte von 19,58 Proc. nach dem Trocknen bei 100°.

H. Weidel und H. Strache<sup>1)</sup> bestimmten die Constitution des  $\alpha$ -Dichinolins, welches Weidel<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin gewonnen hatte. Es gelang jetzt, Oxydationsproducte jenes Dichinolins zu erhalten, welche dessen Constitution festzustellen erlauben. — Den früher von Weidel als  $\alpha$ -Dichinolin bezeichneten Körper nennen Dieselben, um Verwechselungen mit den anderweitigen, ähnlich zusammengesetzten Verbindungen,  $C_{18}H_{12}N_2$ <sup>3)</sup>, welche ebenfalls als  $\alpha$ -Dichinolylin bezeichnet worden sind, zu vermeiden, von jetzt ab ( $Py_\alpha$ - $Py_\alpha$ )-Dichinolyl. Sie theilen die bis jetzt bekannten, vom Chinolin sich ableitenden Verbindungen,  $C_{18}H_{12}N_2$ , in drei große Gruppen vom resp. Habitus:  $(-C_6H_3=C_3H_3N)_2$ ,  $C_6H_4=NC_3H_3-C_6H_3=C_3H_3N$  und  $(-C_3H_2N=C_6H_4)_2$  ein. Zur ersten Gruppe gehören unbedingt das sogenannte  $\alpha$ -Dichinolin<sup>3)</sup> aus Benzidin und aus Azobenzol, ferner das  $\delta$ -Dichinolyl<sup>4)</sup> oder ( $B_2$ - $B_4$ )-Dichinolyl von O. W. Fischer aus Diphenylin, und wahrscheinlich auch das  $\beta$ -Dichinolin oder  $\beta$ -Dichinolylin<sup>5)</sup> von Graham und Japp, Zimmermann und Müller, Weidel, Fischer und van Loo und von Ostermayer und Henrichsen. Repräsentanten der zweiten Gruppe sind die  $\alpha$ -( $Py$ )- $m$ -( $B$ )-Dichinolyline von W. v. Miller und F. Kinkel<sup>6)</sup>. Zur dritten Gruppe gehört das früher von Weidel<sup>7)</sup> als  $\alpha$ -Dichinolin bezeichnete ( $Py_\alpha$ - $Py_\alpha$ )-Dichinolyl, wie aus den

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 280. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 922. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1379 f.; f. 1885, 1015. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1021. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, 920, 923; f. 1884, 1380 f. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1015. — <sup>7)</sup> JB. f. 1881, 922.

nachfolgenden Untersuchungen erhellt. — Die Oxydation des (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ )-Dichinolyts läßt sich nur unter Einhaltung ganz besonderer Bedingungen erreichen. Bei derselben entstehen regelmäßig eine als *Kyklothraustinsäure* bezeichnete Säure, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Chinaldinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N O<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N O<sub>3</sub>, (S. 962 f.) und Anthranilsäure. Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt: Man fügt zu einer Auflösung von 10 g des Dichinolins in 500 ccm heißem Eisessig portionenweise eine siedende Lösung von 65 g übermangansaurem Kalium in 1 Liter Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit einer größeren Menge kalten Wassers nach. Im Niederschlage der Manganoxyde war die Gesamtmenge der *Kyklothraustinsäure* enthalten. Zur Reingewinnung der letzteren vertheilt man den Niederschlag in kaltem Wasser, bringt die Manganoxyde durch Einleiten von schwefliger Säure in Lösung, nimmt den Rückstand in verdünnter, heißer Kalilauge auf, filtrirt von etwas Dichinolin ab und versetzt nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction. Die hierdurch abgeschiedene Säure wurde wiederholt aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Sie bildete weiße, wollige, bei 252° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die nicht von heißem oder kaltem Wasser und verdünnten Säuren, schwer von heißem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol, leicht von heißem Eisessig aufgenommen werden. Aus der Auflösung in heißer Salzsäure fällt das *Chlorhydrat* als fein krystallinische, lebhaft gelbe Substanz aus, welche durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen der *Kyklothraustinsäure* über ihren Schmelzpunkt hinaus verflüchtigt sich ein kleiner Theil derselben, während der größere total zersetzt wird. Das *Calciumsalz*, (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca.4 H<sub>2</sub>O, erscheint aus heißem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in langen, feinen, schwach glänzenden, verfilzten Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Das dem vorigen Salze ähnelnde *Baryumsalz*, (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, enthält gleichfalls Krystallwasser. In warmem Acetanhydrid löst sich die *Kyklothraustinsäure* leicht auf; beim Erkalten scheidet sich sodann *Kyklothraustinsäureanhydrid*, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in langen, farblosen, bei 196° (uncorr.) schmelzenden

Nadeln aus. Das (lactonartige) Anhydrid löst sich ziemlich leicht in Xylol, Benzol, Chloroform u. s. w., dagegen äusserst schwer in kochender, concentrirter Kalilauge, und zwar unter Rückbildung der Säure. Bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure mit übermangansaurem Kalium in essigsaurer Lösung, in der beim Dichinolin befolgten Weise, entstanden Chinaldinsäure,  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Wird dagegen eine Lösung jener Säure in verdünnter Kalilauge mit Kaliumpermanganat gekocht, so erfolgt nur eine sehr träge Reaction. Setzt man das Kochen fort, bis eine filtrirte Probe durch verdünnte Salzsäure nicht mehr gefällt wird, so ergibt sich aus dem eingedampften, farblosen Filtrate durch Concentriren, Neutralisiren mit Salpetersäure, Fällen mit salpetersaurem Silber, Zerlegen des weissen *Silbersalzes* mit heisser, verdünnter Salzsäure, Ausziehen des ungelösten Rückstandes mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser, Einengen und Erkaltenlassen eine neue Säure,  $C_{15}H_{10}N_2O_7$ , welche Dieselben *Pyridanthrilsäure* nennen, in weissen, perlmutterglänzenden, feinen, wasserfreien Blättchen. Die wiederholt aus angesäuertem Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 265 bis 266° (uncorr.) unter Zersetzung, nachdem sie sich schon bei 235° gelblich gefärbt hatte. Sie löst sich schwer in selbst siedendem Wasser. Bei der Destillation ihres *Calciumsalzes* entsteht eine ähnlich wie Anilin riechende, gelbe, ölige Base. Bei mehrtägigem Kochen der Pyridanthrilsäure in alkalischer, verdünnter Lösung mit übermangansaurem Kalium entstehen *Isocinchomeronsäure* (Schmelzpunkt 236 bis 237°) und Anthranilsäure. Auch wenn die *Kyklothraustinsäure* direct mehrere Tage mit einem grossen Ueberschusse von übermangansaurem Kalium gekocht wird, entsteht Isocinchomeronsäure ( $\alpha'$ - $\beta$ -Pyridindicarbonsäure). Als das bei der obigen Oxydation des (Py<sub>a</sub>-Py<sub>a</sub>)-Dichinolins sich ergebende Filtrat vom Niederschlage der Manganoxyde, nebst den Waschwässern, im Kohlensäurestrom abdestillirt wurde, schied sich fortdauernd eine krystallinische Substanz ab, welche man von Zeit zu Zeit nach dem Erkalten abfiltrirt. Die braunrothe Ausscheidung stellt die  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure,  $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$ , vor. Sie wurde aus viel

heißem Wasser und dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, wonach sie kleine, harte, glasglänzende, nahezu würfelförmige Körner bildete, die anscheinend dem rhombischen Systeme angehörten. Die Säure färbt sich bei 280° braun und schmilzt bei 287 bis 289° unter Aufschäumen. Sie unterscheidet sich in vielen Punkten wesentlich von den beiden anderen bekannten *Oxypyridindicarbonsäuren*,  $C_7H_5NO_5$ : Ammonchelidonsäure<sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Oxychinolinsäure aus Chinolinsäure<sup>2)</sup>, wie Dieselben durch eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der drei Säuren erläutern. Mit der  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure giebt Eisenchlorid keine, Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung. Das *neutrale Silbersalz*,  $C_7H_5Ag_2NO_5$ , scheidet sich aus einer mit Silbernitrat versetzten, verdünnten, wässerigen Lösung der Säure bei längerem Stehen in farblosen, lichtbeständigen, wasserfreien Nadeln aus, die in siedendem Wasser kaum löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz*,  $C_7H_5BaNO_5$ , erscheint aus einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der Säure in feinen, seideglänzenden, dünnen, kaum in Wasser löslichen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° verändert sich die Säure nicht. Wird dieselbe dagegen mit Eisessig, dem etwa 2 Proc. Acetanhydrid zugesetzt worden sind, in geschlossenem Rohre drei bis vier Stunden auf genau 210° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine neue *Oxypyridinmonocarbonsäure*,  $C_6H_5NO_3$ , welche Dieselben als  $\alpha$ -Oxynicotinsäure bezeichnen. Zur Reingewinnung der letzteren wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und langsam verdunsten lassen. Man erhält derart die  $\alpha$ -Oxynicotinsäure in weissen, sehr feinen, stark glänzenden, wasserfreien Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser lösen. Eisenchlorid erzeugt keine, Eisenvitriol eine schwach gelbliche Färbung. Die Säure schmilzt bei 256° (uncorr.) unzersetzt. In höherer Temperatur zersetzt sie sich. Aus der wässerigen, neutralen, mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung des Ammoniumsalzes scheidet sich bei längerem Stehen in weissen, feinen, seideglänzenden, lichtbeständigen,

1) JB. f. 1883, 1101; f. 1884, 641. — 2) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641.



wasserfreien Nadeln das *Silbersalz*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AgNO<sub>3</sub>, ab. Eine beigefügte Tabelle zeigt die Unterschiede in den Eigenschaften dieser Säure und der vier übrigen bekannten Oxypyridinmonocarbonsäuren. Bei vorsichtigem Erhitzen der  $\alpha$ -Oxynicotinsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus liefert dieselbe Kohlensäure und das  $\alpha$ -Oxypyridin, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO (Schmelzpunkt 107°<sup>1</sup>). — Nach diesen Befunden enthält die neue Oxypyridinmonocarbonsäure und die obige Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung. Die neue Oxypyridinmonocarbonsäure enthält ferner das Carboxyl in der  $\beta$ - (m-) Stellung. Sie ist als  $\alpha$ -Oxynicotinsäure und die aus  $\alpha$ -Oxychinolinsäure<sup>2</sup>) entstehende Oxynicotinsäure, welche ebenfalls das Hydroxyl in der  $\alpha$ -Stelle enthält<sup>3</sup>), als  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure zu bezeichnen. Während die  $\alpha$ -Oxychinolinsäure, die  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure und das  $\alpha$ -Oxypyridin die resp. Formeln  $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=C(CO_2H)-C(CO_2H)=]$ ,  $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=C(CO_2H)-CH=]$  und  $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=CH-CH=]$  besitzen, kommen der  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure und der  $\alpha$ -Oxynicotinsäure beziehungsweise die Formeln  $N\equiv[-C(CO_2H)=CH-CH=C(CO_2H)-C(OH)=]$  und  $N\equiv[-CH=CH-CH=C(CO_2H)-C(OH)=]$  zu. — Aus 70 g (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ )-Dichinolin wurden bei obigem Oxydationsverfahren 15 g  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure, 11 g Kyklothraustinsäure, 8 g Chinaldinsäure und 7 g Anthranilsäure gewonnen. — Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen stellen Dieselben noch die folgenden Constitutionsformeln auf. (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ )-Dichinolyl = (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=[-N=C-CH=CH-])<sub>2</sub>, Kyklothraustinsäure = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=[-N=C-CH=CH-], C(OH)=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H) und Pyridanthrilsäure =  $N\equiv[-C=CH-CH=C(CO_2H)-C(CO_2H)=]$ , C(OH)=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H).

Aus diesen Körpern können bei weiterer Oxydation Chinaldinsäure, Anthranilsäure und Isocinchomeronsäure hervorgehen. — Bei der Oxydation jenes Dichinolins in alkalischer Flüssigkeit entstehen Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die Pyridanthrilsäure, erstere beiden in überwiegender Menge.

<sup>1</sup>) JB. f. 1884, 642. — <sup>2</sup>) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641. — <sup>3</sup>) JB. f. 1884, 641.

Nach H. Weidel und G. Gläser<sup>1)</sup> entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf das früher von Weidel<sup>2)</sup> als  $\alpha$ -Dichinolin bezeichnete (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ )-DichinolyI<sup>3)</sup> aus Chinolin und Natrium nicht, wie Weidel<sup>4)</sup> angab, nur eine einzige Disulfosäure, sondern es werden zwei Disulfosäuren und eine Monosulfosäure gebildet. Die Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäurehydrat und -anhydrid beeinflussen die relativen Quantitäten der entstehenden DichinolyIsulfosäuren. — Läßt man ein Gemisch aus 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Anhydrid einwirken, so entsteht vorwiegend die DichinolyI(- $\alpha$ )-monosulfosäure neben geringen Mengen der beiden Disulfosäuren. Man erhitzt 100 g DichinolyI mit 350 g des Säuregemisches so lange (18 bis 20 Stunden) auf 180 bis 190°, bis eine Probe mit Wasser eine starke Fällung giebt, die sich in heißer Ammoniakflüssigkeit vollständig auflöst. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Gemische aus 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Anhydrid, so entsteht als Hauptproduct DichinolyI- $\alpha$ -disulfosäure, neben geringen Mengen der  $\beta$ -Disulfosäure und der Monosulfosäure. Die DichinolyI- $\beta$ -disulfosäure genannte Säure entsteht in um so größerer Menge, je mehr Schwefelsäureanhydrid im Verhältnisse zum Hydrat angewandt wird. Man erhitzt das DichinolyI mit einem Gemische aus gleichen Theilen Anhydrid und Hydrat in geschlossenen Röhren auf 180 bis 190°. — Zur Trennung und Reingewinnung der in der einen oder der anderen Weise erzeugten Sulfosäuren gießt man nach dem Erkalten in viel Wasser und saugt nach vier- bis fünfstündigem Stehen das ausgeschiedene, krystallinische Product vermittelst der Luftpumpe ab. Die nach dem Waschen mit Wasser selbst in siedendem Wasser kaum lösliche Ausscheidung enthält die Hauptmenge der Mono- und der  $\alpha$ -Disulfosäure. Man nimmt sie in verdünntem Ammoniak auf, setzt in der Siedehitze so lange Barytwasser hinzu, bis sämtliche anhaftende Schwefelsäure entfernt ist, fällt aus dem Filtrate den

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 308. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 922. — <sup>3)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>4)</sup> JB. f. 1881, 923.

Barytüberschufs mit Kohlensäure, verjagt das Ammoniak durch Eindampfen, verdünnt wieder mit heissem Wasser und fällt in der Siedehitze mit neutralem, essigsaurem Blei aus. Der ziemlich schwer lösliche Niederschlag enthält die Monosulfosäure. Aus dem Filtrate fällt basisch essigsaures Blei die  $\alpha$ -Disulfosäure. Endlich wird durch Zusatz von Ammoniak die  $\beta$ -Disulfosäure abgeschieden. Da aber diese Trennung noch keine vollständige ist, so werden die drei Bleifällungen nach dem Waschen mit Wasser durch kohlensaures Ammonium zerlegt, aus dem Filtrate nach Verjagen des überschüssigen kohlensauren Ammoniums die Niederschläge von Neuem erzeugt und diese Operationen erforderlichen Falles ein drittes und viertes Mal wiederholt. Die mit neutralem und basisch essigsaurem Blei erzielten Niederschläge werden schliesslich mit kohlensaurem Ammonium zerlegt, während man das Bleisalz der  $\beta$ -Disulfosäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Mutterlauge von den durch Eingiessen des Einwirkungsproductes von Schwefelsäurehydrat und -anhydrid auf Dichinolin in Wasser ausgefallten Sulfosäuren enthält geringe Mengen der Mono- und der  $\alpha$ -Disulfosäure, dagegen die Hauptmenge der  $\beta$ -Disulfosäure. Man verdünnt die Flüssigkeit stark mit Wasser, fällt in der Siedehitze die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Barytwasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, scheidet den Rest der letzteren wieder durch Baryt aus, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure und verfährt weiter wie oben zur Erzielung und Reinigung der Bleifällungen u. s. w. — Die  $\alpha$ -(Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) Dichinoly- $\alpha$ -monosulfosäure,  $C_{18}H_{11}N_2(SO_3H)$ , bildet eine weisse, krystallinische, matte, selbst in siedendem Wasser fast unlösliche Masse. Sie wurde aus ihrem obigen Ammoniumsalze durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Concentrirte Säuren (Salz- und Essigsäure) nehmen sie auf; leicht ist sie aber nur in heisser, concentrirter Schwefelsäure löslich. Das Kaliumsalz,  $C_{18}H_{11}N_2(SO_3K) \cdot 2H_2O$ , krystallisirt aus 80 procentigem Alkohol bei längerem Stehen in feinen, weissen Nadeln. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und wird daraus durch concentrirte Kalilauge abgeschieden. Eine wässrige Lösung des Salzes giebt mit neutralem, essigsaurem Blei, salpetersaurem

Silber und schwefelsaurem Kupfer deutlich krystallinische Niederschläge. Das hellgelblichgrüne *Kupfersalz*,  $(C_{18}H_{11}N_2SO_3)Cu \cdot 2H_2O$ , ist in kaltem Wasser kaum löslich. — Wenn man eine Lösung des obigen Kaliumsalzes mit der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumhydrat verdampft und dann allmählich stärker erhitzt, so beginnt bei etwa  $160^\circ$  eine röthlichgelbe Färbung, die später zunimmt und bei etwa  $200^\circ$  in ein intensives Gelb umschlägt. Man erhitzt nun (vier bis fünf Stunden) weiter auf  $200$  bis  $220^\circ$ , bis die wässrige Lösung einer Probe des Productes bei genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweißen Niederschlag giebt, der nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist, während das Filtrat durch Ansäuern mit Schwefelsäure nicht gefällt werden darf und dabei reichlich schweflige Säure entwickeln muß. Das Reactionsproduct wird in viel siedendem Wasser gelöst, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, der dabei ausfallende Niederschlag nach dem Waschen in verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumhydrat gelöst, die gelblichrothe Lösung stark eingedampft und unter dem Exsiccator erkalten lassen. Danach scheidet sich in schön glänzenden Blättchen eine *Kaliumverbindung* des  $\alpha$ -(Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) Monooxydichinolyls aus, welche abzusaugen ist. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich, z. B. schon durch Wasser, leichter noch durch Kohlensäure. Vertheilt man es in heißem Wasser und leitet Kohlensäure ein, so fällt freies  $\alpha$ -(Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) Monooxydichinolyl,  $C_{18}H_{11}N_2O$ , aus, welches aus heißem Xylol in gelblichweißen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese sind nach Brezina monoklin. Die Formen waren: (010) und (110); die Winkel  $(010) : (110) = 41^\circ 53'$  und  $(110) : (1\bar{1}0) = 96^\circ 12'$ . Das Oxydichinolyl löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform selbst in der Siedehitze, leicht in Eisessig und concentrirten Mineralsäuren. Es schmilzt bei  $208^\circ$  (uncorr.) und zersetzt sich beim Destilliren zum Theil. Mit Basen und Säuren verbindet sich der Körper. Mit Metallchloriden liefert er Doppelverbindungen. Die *Kaliumverbindung*,  $C_{18}H_{11}N_2OK \cdot H_2O$ , scheidet sich aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen von Oxydichinolyl und Kaliumhydrat

bei langsamem Verdunsten aus. Sie bildet stark glänzende, anscheinend monokline, gelbrothe Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und durch Wasser zersetzt werden. Die *Bleiverbindung*,  $(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$ , scheidet sich aus einer heißen alkoholischen Lösung des Oxydichinolyls auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von nicht zu viel neutralem, essigsaurem Blei beim Stehen in gelinder Wärme in kleinen, schwach glänzenden, wasserfreien, mikroskopischen Blättchen aus. Erhitzt man das Oxydichinolyl mit Acetanhydrid und geschmolzenem, essigsaurem Natrium, so entsteht ein *Monoacetylderivat*,  $C_{18}H_{11}N_2(OC_2H_3O)$ , welches bei Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther und absolutem Alkohol bildet der Körper weiße, in Wasser nicht, in Aether schwer, in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° (uncorr.). Derselbe ist nicht unzersetzt flüchtig. Säuren wie Alkalien zerlegen dieses Acetylderivat schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Componenten. Das Oxydichinolyl addirt nur 1 Mol. Jodmethyl. — Die (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl- $\alpha$ -disulfosäure*,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$ , ist identisch mit der früher von Weidel<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Dichinolyl-disulfosäure. Sie bildet sehr feine, weiße, schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz*,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 \cdot 5H_2O$ , erscheint aus 50procentigem Alkohol in weißen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und 50procentigem, kaum in absolutem oder 80procentigem Alkohol. Das *Kupfersalz*,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3)_2Cu \cdot 6H_2O$ , erscheint aus verdünnter, siedender, wässriger Lösung in hellbläulichgrünen, matten, mikroskopischen Kryställchen. Es löst sich spurenweise in Wasser. Wenn das Kaliumsalz mit 8 Thln. Aetzkali (fünf bis sechs Stunden) auf 220° erhitzt wird, bis eine in Wasser gelöste Probe beim Einleiten von Kohlensäure eine starke Abscheidung einer gelblichweißen, krystallinischen Substanz und das eingedampfte Filtrat von letzterer beim Ansäuern keine Fällung mehr giebt, so entsteht ein  $\alpha$ -Dioxy-(Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -)dichino-

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 923 ( $\alpha$ -Dichinolindisulfosäure).

lyl,  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ . Zur Isolirung des letzteren löst man in viel Wasser, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, suspendirt den gewaschenen Niederschlag in heißem Wasser, bringt ihn durch Kalilauge in Lösung und sättigt das Filtrat in der Siedehitze mit Kohlensäure. Das Lösen in verdünnter Kalilauge u. s. w. wird so lange wiederholt, bis das Filtrat vom Dioxyderivat farblos ist. Das zum Schlusse aus siedendem Xylol umkrystallisirte Product stellt kleine, fast farblose, schwach glänzende, bei  $239^\circ$  (uncorr.) schmelzende Kryställchen vor. Es löst sich kaum in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, leicht in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verflüchtigt sich ein Theil der Substanz unzersetzt unter Verbreitung eines jasminartigen Geruches. Die Verbindungen mit Säuren und Basen sind leicht zersetzlich. Das *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$ , scheidet sich aus einer Lösung des  $\alpha$ -Dioxydichinolyls in siedender, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in kleinen, zarten, hellgelben Nadeln aus, die durch Wasser und theilweise beim Erhitzen zerlegt werden. Das Salz schwärzt sich bei  $285^\circ$  und schmilzt bei  $290$  bis  $292^\circ$ . Wird das Dioxyderivat in siedendem Wasser vertheilt und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht, so scheidet sich beim Erkalten ein zweites *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ , in feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln aus. Eisenchlorid erzeugt eine schmutziggrüne Färbung. Das *Chloroplatinat*,  $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , bildet kleine, sehr zersetzliche, röthlichgelbe Blättchen, welche sich aus der Lösung des Dioxydichinolyls in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid ausscheiden. Mit Acetanhydrid liefert das  $\alpha$ -Dioxydichinolyl ein *Diacetylderivat*,  $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$ , welches farblose, bei  $169$  bis  $170^\circ$  (uncorr.) schmelzende, glänzende Körner bildet, sich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen auflöst. Der nicht unzersetzt flüchtige Körper wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt. Ein aus einem Gemische von Aceton und Alkohol oder Aetheralkohol bei niedriger Temperatur auskrystallisirtes Präparat des Körpers erwies sich nach Březina als rhomboëdrisch.  $\xi$  war  $= 104^\circ$

26,3'. Die beobachteten Formen waren (100) und (10 $\bar{1}$ ); die Winkel (100) : (010) = 70° 38,7' und (100) : (10 $\bar{1}$ ) = 54° 43,3'. — Die in Wasser leicht lösliche (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl- $\beta$ -disulfosäure*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, krystallisirt aus Wasser in kleinen, kugeligen Drusen, welche aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind. Das *Kaliumsalz*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>, erscheint aus 95 procentigem Alkohol als weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Das gleichfalls in Wasser leicht lösliche *Kupfersalz*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu, wird durch Alkohol aus einer wässerigen Lösung als amorpher, hellbläulichgrüner Niederschlag abgeschieden. Das aus dieser  $\beta$ -Disulfosäure analog wie oben für das  $\alpha$ -Dioxyderivat angegeben wurde, aber bei 210° dargestellte  $\beta$ -Dioxy-(Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *dichinolyl*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, erscheint aus siedendem Alkohol in feinen, wolligen, matten Nadeln. Es löst sich schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer selbst in der Hitze in Aether, Benzol, Xylol und Chloroform, leicht in Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien. Der nur theilweise unzersetzt flüchtige Körper schmilzt oberhalb 305°. Er giebt mit Säuren und Alkalien Verbindungen. Das mit Hülfe von Acetanhydrid dargestellte *Diacetylderivat*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, krystallisirt aus heißem Essigäther in glänzenden, farblosen, anscheinend rhombischen, bei 216° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in kochendem Essigäther, ferner auch in Alkohol und, schwieriger, in Aether lösen. — Durch Destillation des  $\alpha$ -Dioxy-, des  $\beta$ -Dioxy- und des  $\alpha$ -Monooxydichinolyls mit Zinkstaub entstand in allen Fällen wieder (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) Dichinolyl. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 280° geht die  $\alpha$ -Disulfosäure fast vollständig in die  $\beta$ -Disulfosäure über. — Dieselben fassen die  $\alpha$ -Disulfosäure als (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl-di-o-sulfosäure* und die  $\beta$ -Disulfosäure als (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl-di-p-sulfosäure* auf. — Um das (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl* in besserer Ausbeute (30 bis 40 Proc. vom Chinolin) als früher <sup>1)</sup> zu gewinnen, trugen Dieselben in 1 kg trockenes Chinolin 80 g Natrium ein, erhitzen fünf bis sechs Stunden lang nur im Wasserbade und darauf während weiterer

<sup>1)</sup> Weidel, JB. f. 1881, 922.



sechs Stunden ganz allmählich bis schliesslich auf 160°. Der durch Erkalten entstehende Brei wurde mit Aether aufgeweicht, auf einem groben Siebe gesammelt, mit Aether gewaschen, getrocknet und nunmehr mit Wasser gewaschen. Es resultirte rohes Dichinolyl. Die ätherische Mutterlauge ergab durch Verdunsten ein Gemisch von Chinolin, *Tetrahydrochinolin*, Dichinolyl und anderen noch undefinirten Producten. Zur Abscheidung des Dichinolyls wurde das Gemisch destillirt, bis die Temperatur auf 310° stieg, und der Rückstand erkalten lassen, wobei nach Aetherzusatz das Dichinolyl auskrystallisirte. Das Filtrat lieferte etwa 250 g eines gelbrothen *Harses*. Zur Reinigung wurde das obige rohe Dichinolyl aus Alkohol umkrystallisirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von heissem Wasser mit wenig Chromsäure behandelt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chromsäure das schwer lösliche *Chromat* des Dichinolyls krystallinisch ab. Dasselbe giebt durch Zerlegung mit Sodalösung das Dichinolyl, welches noch zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Aus dem bis 310° übergegangenen Theile des ätherischen Filtrates von der ersten Ausscheidung des rohen Dichinolyls wurden durch systematische, fractionirte Destillation das Chinolin und das Tetrahydrochinolin abgeschieden. Wegen der Bildung des letzteren Körpers ist anzunehmen, daß das Dichinolyl bei dieser Methode im Sinne der Gleichung  $5 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} = 2 \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$  entstehe. — Das (Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -) *Dichinolyl* liefert mit dem *Tetrahydrochinolin* eine intensiv gelbe *Doppelverbindung* (*Tetrahydrochinolin-Dichinolyl*), deren Reingewinnung wegen der grossen Zersetzlichkeit des Körpers Schwierigkeiten darbietet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 120 und 142°. Salzsäure färbt den Körper unter Zersetzung roth.

O. Fischer und H. van Loo<sup>1)</sup> berichteten in einer „Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des  $\beta$ -Dichinolyllins“<sup>2)</sup> überschriebenen Abhandlung über weitere Derivate dieses Körpers. — Wird die Base mit überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2471. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1381.

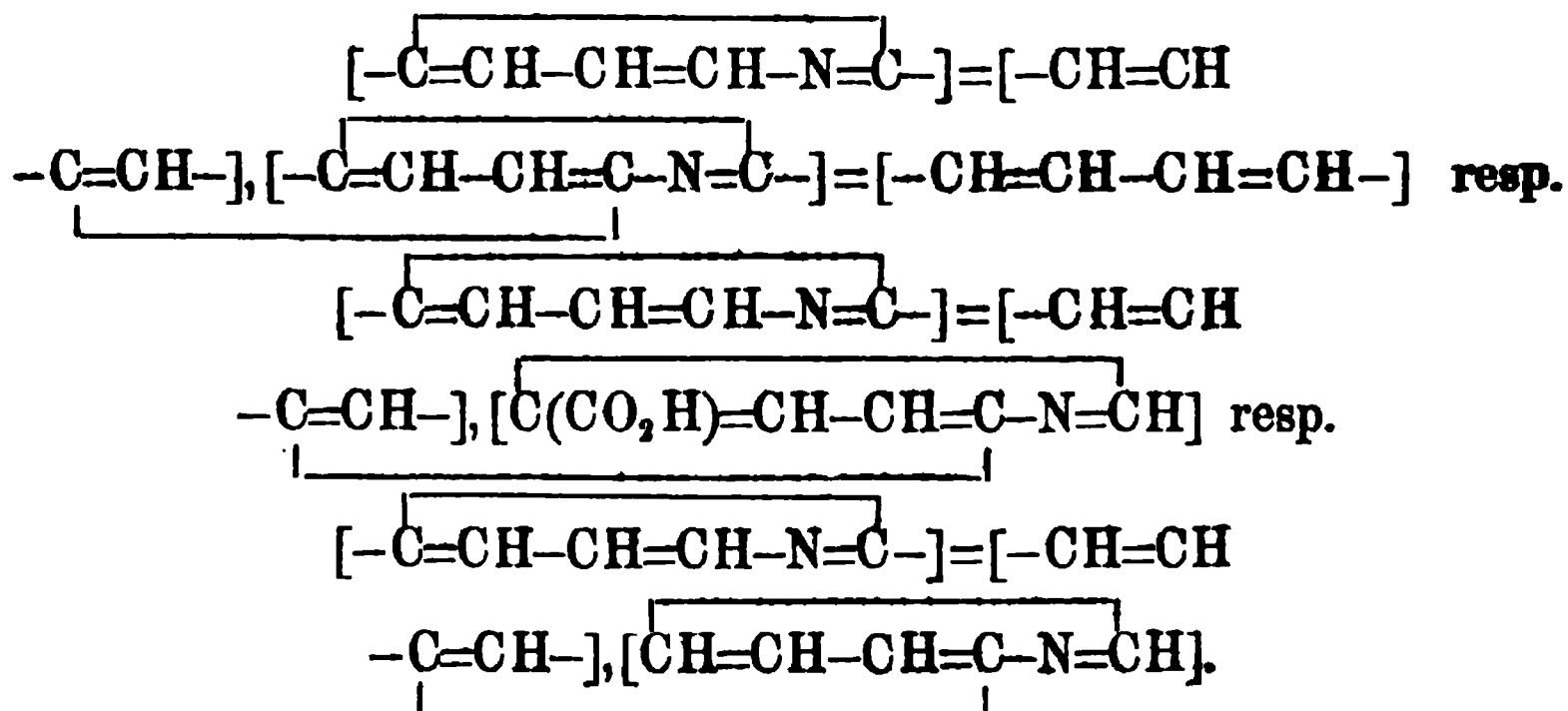
Lösung mehrere Stunden unter Druck auf 90 bis 100° erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten  $\beta$ -Dichinolylinjodäthylat,  $C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$ , in schönen, rubinrothen Krystallen als Hauptproduct aus. Außerdem finden sich noch in sehr geringer Menge moosgrüne, weiche Nadelchen vor. Zur Reinigung des rothen Körpers verjagt man Jodäthyl und Alkohol und zieht mit heißem Chloroform aus, welches die grüne Substanz aufnimmt. Das Jodäthylat ist sehr wenig beständig und liefert beim Kochen mit Alkohol oder Wasser wieder die ursprüngliche Base. Ein *Dijodäthylat* liefs sich nicht erhalten. — Eine kalte Chloroformlösung von  $\beta$ -Dichinolylin giebt mit einer Lösung von Brom in Chloroform sofort einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der durch Soda in gelbliche, bei 192° schmelzende Nadelchen verwandelt wird. Schweflige Säure entfärbt den Körper unter Bildung von schwefelsaurem Dichinolylin. Es handelt sich also um ein *Bromadditionsproduct*. Der obige rothe Niederschlag erwies sich nach dem Waschen mit Chloroform, Absaugen und Trocknen im Vacuum über Kalk als nach der Formel  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot Br_4$  zusammengesetzt. — Beim Erhitzen des Dichinolylins mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180°, bis sich eine Probe klar in Natronlauge löst, entsteht  $\beta$ -Dichinolylindisulfosäure,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$ . Das *Baryumsalz* der letzteren bildet kleine, concentrisch gruppirte Nadelchen. Das *Kaliumsalz*,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 \cdot 3H_2O$ , stellt sehr schöne, weiße, glänzende Prismen vor, wenn es aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt wird. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus der concentrirten Lösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether in gelblichen Flocken gefällt. — Ueber die bei der Oxydation des  $\beta$ -Dichinolylins in Eisessiglösung mit Chromsäure erhaltene *ana-Chinolinmonocarbonsäure*<sup>1)</sup> tragen Dieselben Folgendes nach: Die Säure wurde jetzt durch Krystallisiren aus Wasser völlig farblos erhalten und schmolz alsdann schon bei 248 bis 249°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte die aus dem Chlorhydrate wieder abgeschiedene Säure. Das *saures Salz* resultirt bei raschem Krystalli-

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1381.

siren in sternförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung in schmalen, sehr schönen, flachen Prismen. Das *Chloroplatinat* (a. a. O.) ergibt sich aus verdünnter, warmer Lösung in kreuzförmig vereinigten Krystallen oder kurzen, dicken, gelben Prismen, die wasserfrei sind. Die Säure scheint mit der von Skraup und Brunner<sup>1)</sup> aus m-Toluchinolin erhaltenen Chinolincarbonsäure identisch zu sein. Letztere wäre nach ihrer Bildungsweise, und somit auch die früher ana-Chinolincarbonsäure genannte Säure, als *m-Chinolinmonocarbonsäure*, und die seither mit letzterem Namen belegte Säure vom Schmelzpunkt über 357° als *ana-Chinolinmonocarbonsäure* zu bezeichnen. — Wird  $\beta$ -Dichinolylin in Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Thl. Wasser, gelöst und tropfenweise mit concentrirter Chromsäurelösung versetzt, so erfolgt schon in der Kälte eine langsame Oxydation. Nachdem später erwärmt worden war, schied sich beim Erkalten neben etwas chromsaurem Dichinolylin ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper aus. Aus der Lösung des Productes in warmer Sodalösung fällte verdünnte Schwefelsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, der nach nochmaliger Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens in sehr verdünnt-alkoholischer Lösung mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Es ergaben sich darauf schön glänzende, bei 271 bis 273° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von *Pyridylchinolinmonocarbonsäure*,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ . Diese löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist einerseits eine einbasische Säure, andererseits auch eine Base und löst sich selbst in verdünnter Salzsäure leicht auf. Das Verhalten des neutralen Ammoniumsalzes gegen Metallsalzlösungen wurde untersucht. Das aus der verdünnten Lösung jenes Salzes durch Silbernitrat ausgefällte, schwach gelbe, voluminöse *Silbersalz*,  $C_{15}H_9N_2O_2Ag$ , ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, wird aber bei langem Kochen mit Wasser krystallinisch. Es ist ziemlich lichtbeständig. Wird dasselbe für sich erhitzt, so geht ein rasch erstarrendes Oel über, welches *Pyridylchinolin*,  $C_{14}H_{10}N_2$ , ist. Zur Reinigung destillirt

<sup>1)</sup> Dieser JB. S 897, 900, 901.

man dasselbe mit Wasserdampf, löst das Uebergehende in Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid. Dabei scheidet sich in geringer Menge das fast unlösliche Platindoppelsalz eines Nebenproductes aus. Das Filtrat enthält das in röthlichgelben, federartig gruppirten Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*,  $(C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , des Pyridylchinolins. Zerlegt man das Salz mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, fällt mit Natronlauge, extrahirt mit Aether und läßt den Auszug verdunsten, so hinterbleibt die freie Base in weißen, glänzenden, bei  $104^\circ$  schmelzenden Prismen. — Nach den seitherigen Untersuchungen stellen Dieselben für das  $\beta$ -Dichinolylin, die Pyridylchinolincarbonsäure und das Pyridylchinolin die folgenden Formeln auf:



G. Jellinek<sup>1)</sup> machte Mittheilungen zur Kenntniss des Claus'schen<sup>2)</sup> *Dichinolins*,  $C_{18}H_{14}N_2$ , aus *Anilin* und *salzsaurem Chinolin*, welches Dieser für identisch mit der von Williams<sup>3)</sup> aus Chinolin mittelst Natrium erhaltenen Base,  $C_{18}H_{14}N_2$ , angesehen hatte, während nach Weidel<sup>4)</sup> letztere Base ( $\alpha$ -Dichinolin) die Formel  $C_{18}H_{12}N_2$  hat, so daß du Mesnil<sup>5)</sup> ebenfalls die Identität der beiden Basen als ausgeschlossen ansah. Da nach Jellinek die Beschreibungen von Claus und du Mesnil über das Claus'sche Dichinolin zu den Eigenschaften der unreinen, von Weidel<sup>4)</sup>  $\alpha$ -Dichinolin genannten Base,  $C_{18}H_{12}N_2$ ,

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 351. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 921 (Claus u. du Mesnil). — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 891; f. 1881, 920. — <sup>4)</sup> JB. f. 1881, 922. — <sup>5)</sup> Inaugural-Dissertation. Freiburg 1882.

aus Chinolin und Natrium stimmen, so hat Jellinek das Claus'sche Dichinolin nach den Angaben des Letzteren und von du Mesnil<sup>1)</sup> dargestellt und die Base, welche die von Diesen angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 120°) besaß, einem sorgfältigen Reinigungsverfahren unterzogen. Die Base wurde zu diesem Zwecke wiederholt aus Alkohol und Xylol, ihr Chlorhydrat mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und wieder als solche abgeschieden. Letztere ließ sich jetzt unzersetzt destilliren, erstarrte krystallinisch und war luftbeständig. Der gereinigte Körper wurde als ein *Monoamidophenylchinolin*,  $C_{15}H_{12}N_2$ , erkannt. Er hatte nicht mehr die von Claus und du Mesnil<sup>1)</sup> aufgeführten Charaktere. Die matten, gelblichweißen Nadeln schmelzen bei 136,5° (uncorr.), lösen sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Benzol, Xylol Aether, Alkohol und Chloroform. Aus diesen Lösungen krystallisirt das Amidophenylchinolin in schönen Nadeln bis Drusen. Das *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ , krystallisirt aus einer Lösung der Base in heißer, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in farblosen, sehr hygroskopischen Drusen. Wasser zerlegt das Salz partiell unter Rothfärbung. Die gleiche Veränderung erfolgt beim Liegen des Chlorhydrats an der Luft. Das *Chloroplatinat*,  $C_{15}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , erscheint aus heißer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, glänzenden, gelben Plättchen, welche Wasser zersetzt. Wird das Amidophenylchinolin mehrere Stunden mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt und das Product wiederholt aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, so resultirt das *Jodmethylat*,  $C_{15}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ , als rothgelbes, krystallinisches Pulver, welches schwer von Wasser, leichter von Alkohol aufgenommen wird und bei etwa 220° unter Zersetzung schmilzt. Das vorliegende Amidophenylchinolin ist nicht identisch mit der gleichnamigen (m-)Base von v. Miller und Kinkelin<sup>2)</sup> aus Phenylchinolin. — Bei der Oxydation des Amidophenylchinolins aus Anilin und Chinolin mit übermangansaurem Kalium entstanden

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 921. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1017.

drei Säuren, nicht aber eine *Dipyridintetracarbonsäure* (Claus und du Mesnil<sup>1)</sup>). Die eine von jenen Säuren ist in reinem Wasser fast unlöslich, dagegen in Aether und angesäuertem Wasser löslich. Die zwei anderen Säuren lösen sich in heissem Wasser und in verdünnter Salzsäure. Sie können durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln von einander getrennt werden. Beide Säuren geben mit Eisenvitriol eine rothe Farbenreaction und beim Erhitzen mit Aetzkalk reichlich Pyridin. Eine von diesen beiden Säuren scheint Chinolinsäure (Schmelzpunkt 224°) zu sein; eine genaue Untersuchung derselben konnte wegen Mangels an Material nicht vorgenommen werden. — Die Darstellungsmethode des *Monoamidophenylchinolins* nach Claus und du Mesnil ersetzt man zweckmässig durch die folgende: Das Einwirkungsproduct von Anilin und salzsaurem Chinolin wird, nach der Behandlung mit Wasserdampf, mit viel Wasser ausgekocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Amidophenylchinolin in weissen, verfilzten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Xylol rein sind.

O. Hinsberg<sup>2)</sup> machte weitere<sup>3)</sup> Mittheilungen über *Chinoxaline*. Das *Dihydropseudooxytoluchinoxalin*<sup>3)</sup> aus 2 Mol. Chlor-essigäther und 3 Mol. m-p-Toluyldiamin schmilzt, frisch dargestellt, bei niedrigerer Temperatur als früher angegeben wurde, nämlich schon bei etwa 95°. Indessen ändert sich der Schmelzpunkt, und schmilzt ein frisch dargestelltes sowie zwei bis drei Tage unter dem Exsiccator getrocknetes Präparat zwischen 90 und 120°. Beim längeren Liegen an der Luft geht der Körper in eine bei 264° schmelzende und die Zusammensetzung eines *Oxytoluchinoxalins*,  $C_9H_8N_2O$ , zeigende Substanz über. Diese ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Mineralsäuren ergeben eine gelbe, an der Luft beständige Lösung. Das farblose Natriumsalz wird leicht von Natronlauge aufgenommen. Dieses Oxytoluchinoxalin entsteht auch, unter Wasserstoffentwicklung, beim Erhitzen des Dihydropseudooxytoluchinoxalinnatriums auf 100 bis 110°, anscheinend glatt nach der Gleichung  $C_9H_8N_2ONa$

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 922. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 483. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 848 f.

:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ . Das bei  $264^\circ$  schmelzende Oxytoluchinoxalin bildet sich auch, wenn man durch eine Lösung des Natriumsalzes des Dihydropseudooxytoluchinoxalins in Wasser längere Zeit Luft leitet. Dieses Oxytoluchinoxalin scheint von dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen (Schmelzpunkt  $241^\circ$ ) verschieden zu sein. Ersteres änderte bei der Sublimation seinen Schmelzpunkt ( $264^\circ$ ) nicht wesentlich. Das von Plöchl<sup>2)</sup> beschriebene *Dihydrooxytoluchinoxalin* (Schmelzpunkt  $265^\circ$ ) scheint kein einheitlicher Körper zu sein. — Die Reaction von *Monochloraceton* auf *m-p-Toluyldiamin* verläuft wesentlich nach der Gleichung  $3\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 + 2\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl} = 2\text{C}_7\text{H}_6 = [-\text{N}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-] + \text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2\text{Cl})_2 + \text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nebenher entstehen anscheinend geringe Mengen einer wasserstoffreicheren *Base*. Man läßt unter gutem Schütteln das Chloraceton (2 Mol.) langsam zu der auf ca.  $60^\circ$  erhitzten wässerigen Lösung des Diamins (3 Mol.) hinzutropfen. Der Aetherauszug der basisch gemachten Flüssigkeit wird mit einer wässerigen Oxalsäurelösung geschüttelt, um unverändertes Toluyldiamin zu entfernen, die abgezogene ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, über festem Aetzkali getrocknet und destillirt. Es geht dann die neue Base — das *Methyltoluchinoxalin* (*Dimethylchinoxalin*),  $\text{C}_7\text{H}_6 = [-\text{N}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-]$  — bei  $265$  bis  $270^\circ$  über, unter Hinterlassung geringer Mengen eines Oeles. Zur Reinigung wird die Base mit verdünnter Schwefelsäure und etwas salpetrigsaurem Kalium erwärmt, sodann aus dem Filtrate wieder abgeschieden. Die weißen Krystalle derselben werden bei längerem Liegen an der Luft roth, schmelzen bei  $54^\circ$  und sieden bei  $267$  bis  $269^\circ$  (uncorr.). Kaltes Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. lösen die Base in jedem Verhältnisse, heißes Wasser viel schwieriger. Der Körper gleicht auch in anderer Beziehung völlig dem Chinoxalin; Quecksilberchlorid giebt damit in wässriger Lösung einen weißen Niederschlag, Brom in Chloroformlösung ein schön krystallisirtes *Perbromid*. *Chinoxalin* und *Toluchinoxalin* erzeugen ebenfalls Perbromide, deren Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$  resp.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$  ist. Acetanhydrid und salpetrige Säure greifen das

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 850. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (o-Nitroglycine).



Methyltoluchinoxalin auch in der Siedehitze nicht an. Läßt man Chloraceton (2 Mol.) auf Toluyldiamin (3 Mol.) ohne Zusatz eines Lösungsmittels reagiren, so treten theerige Producte auf und die Ausbeute an obigem Chinoxalin wird erheblich geringer. Auch entsteht dabei in geringer Menge noch eine flüssige Base, deren Siedepunkt bei 278 bis 282° (uncorr.) liegt und deren Zusammensetzung annähernd zu einem hydrirten Chinoxalinderivat stimmt. Das *Chloroplatinat*,  $2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , des Methyltoluchinoxalins (Dimethylchinoxalins) stellt gelbe Nadelchen vor. — *Isatin* (1 Mol.) und *m-p-Toluyldiamin* (1 Mol.) reagiren in der Hitze leicht auf einander. Der in siedendem Alkohol schwer lösliche Theil des Rohproductes krystallisirt aus einem Gemische von Eisessig und etwas Alkohol in gelben Nadelchen. Das so gewonnene *Isatylentoluchinoxalin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , ist auch in Wasser und Alkalilauge unlöslich, in concentrirten Säuren mit braunrother Farbe löslich. Wasser fällt es wieder aus. Alkohol nimmt es schwer, Eisessig leicht, Aether und Chloroform ziemlich leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°. Die Constitution der Base ist wahrscheinlich derjenigen des Carbazols verwandt.

J. Plöchl<sup>1)</sup> wendet sich gegen die Hinsberg'sche<sup>2)</sup> Auffassung des von Ersterem<sup>3)</sup> beschriebenen *Oxydihydrotoluchinoxalins* vom Schmelzpunkt 265° als eines Gemisches. Er führt aus, daß der Körper durch eine glatte Reaction aus einer einheitlichen Substanz hervorgegangen sei und einen völlig constanten Schmelzpunkt gezeigt habe. Das Hinsberg'sche<sup>4)</sup> *Dihydropseudooxytoluchinoxalin* vom Schmelzpunkt 90 bis 120° sei entweder von obiger Verbindung verschieden oder es habe in demselben ein Gemisch vorgelegen.

O. Hinsberg<sup>5)</sup> hat *p-Monoamidochinoxalin* leicht aus (1,2,4)-*Triamidobenzol* und Glyoxal erhalten. Zur Darstellung des Triamidobenzols wird das durch Nitriren von Acetanilid leicht resultirende (2, 4)-*Dinitro-acetanilid* mit verdünntem Alkohol und

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 895. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>3)</sup> Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Orthonitroglycine und ihre Reductionsproducte). — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 848; siehe auch die vorstehende Abhandlung. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 1253.

überschüssiger fester Soda einige Stunden hindurch unter Rückfluß gekocht und das dabei in nahezu theoretischer Ausbeute sich ergebende (2,4)-Dinitroanilin mit Zinn und mäßig verdünnter Salzsäure (2 Vol. concentrirter Säure auf 1 Vol. Wasser) bei Wasserbadtemperatur reducirt, was sehr glatt geschieht. Um das entstandene salzsaure Triamidobenzol aus der meistens dunkelgrünen Flüssigkeit zu gewinnen, dampft man letztere auf dem Wasserbade bis zur anfangenden Krystallisation ein und fügt etwas concentrirte Salzsäure, sowie 1 Vol. Alkohol hinzu. Das salzsaure Salz scheidet sich alsdann als bräunliche oder grüne krystallinische Masse ab, welche direct zur Darstellung des p-Amidochinoxalins verwendbar ist. Um das *Chlorhydrat*,  $C_6H_5N_3 \cdot 2HCl$ , des (1,2,4)-Triamidobenzols rein zu erhalten, wird jenes in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol und wenig Salzsäure nochmals gefällt und eventuell diese Operation abermals wiederholt. Das so gewonnene Salz stellte etwas grau gefärbte Nadelchen vor, die an der Luft beständig waren. Es löste sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und starker Salzsäure. Mit Eisenchlorid gab es eine intensive rothe Färbung. Zur Gewinnung des freien Triamidobenzols übergießt man das trockene Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge und schüttelt die noch etwas warme Lösung mit einer Mischung von Chloroform und Aether aus. Beim Verdunsten dieses Auszuges hinterbleibt in der Regel eine amorphe, bräunliche Masse; einmal schied sich jedoch aus der erkalteten Flüssigkeit das Triamin in ziemlich großen, farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich an der Luft sofort tief roth färbten und schon unterhalb  $100^\circ$  schmolzen. Die Base löst sich sehr leicht in Wasser und wird sogar durch letzteres der Aetherlösung entzogen. Die wässerigen Auflösungen sind meistens stark grün gefärbt und werden auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid sofort roth. — Um das *p-Amidochinoxalin* darzustellen, löst man das rohe, salzsaure Triamidobenzol in Wasser, fügt Magnesia hinzu, erwärmt gelinde und setzt einen geringen Ueberschuß der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals hinzu. Die Chinoxalinbase bildet sich alsdann fast sofort. Sie läßt sich durch wiederholtes Ausziehen der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform

und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes des letzteren aus Aether oder wenig Wasser in reinem Zustande erhalten. Zu Folge seiner Bildungsweise hat das p-Amidochinoxalin die Constitution  $[-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}=\text{C}-]_n=[-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-]_n$ . Das

selbe erscheint aus Aether in gelben Nadelchen, aus Wasser in grossen, compacten Krystallen, die anscheinend wasserhaltig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 159°. In Wasser, Alkohol und Chloroform löst sich der Körper sehr leicht, in Aether und Benzol schwieriger. Die Auflösungen in Aether und Chloroform fluoresciren gelbgrün. Die Verbindung sublimirt fast unzersetzt. Die Lösungen in concentrirten Mineralsäuren sind intensiv violett gefärbt und werden beim Verdünnen braunroth. Eisessig nimmt die Base mit braunrother Farbe auf. Die seither dargestellten *Salze* enthalten nur 1 Mol. einbasische Säure auf 1 Mol. der Base. Das durch Eindampfen einer salzsauren Lösung der letzteren bis zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Fällen mit Aether sich ergebende *Chlorhydrat* bildete braune, grün schimmernde Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Es zersetzt sich bei etwa 215°. Das *Chloroplatinat*, welches in üblicher Weise dargestellt wurde, hatte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Es bildete ziegelrothe, schwer lösliche Nadelchen. Das *Sulfat*,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , wird aus einer concentrirten, wässrigen Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure als ziegelrothes Pulver gefällt, welches ziemlich schwer von Wasser und Alkohol aufgenommen wird. In wässrigen Lösungen der Base erzeugen salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid gelbe, in Salpetersäure resp. Salzsäure lösliche Niederschläge. Aus einer Lösung der Base in Chloroform schlägt Brom rothe Kryställchen nieder, die vielleicht ein *Perbromid* vorstellen. Salzsäure und salpetrigsaures Kalium erzeugen mit der Base in wässriger Flüssigkeit einen braunrothen, schwer löslichen Farbstoff.

## Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine, Indigo.

Th. Curtius<sup>1)</sup> besprach weiter<sup>2)</sup> die *Diazoverbindungen der Fettreihe*. Während die *Diazoverbindungen aus den freien Amidosäuren der Fettreihe* nicht existenzfähig sind, lassen sich die *Salze, Aether und Amide* jener Diazoderivate darstellen<sup>3)</sup>. Bei der Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines *Amidosäureäthers der Fettreihe* entsteht zunächst das *salpetrigsaure Salz* des letzteren, welches spontan oder nach Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. verdünnter Schwefelsäure) in das *Diazoderivat des Amidosäureäthers* übergeht. Diese sogenannten Diazoverbindungen enthalten das zweiwerthige Radical (die sogenannte Diazogruppe)  $\overset{\text{H}}{\text{C}}=[\text{N}=\text{N}-]$  und sind als Fettsäureäther zu betrachten, in welchen 2 Atome Wasserstoff eines Methyls oder Methylens durch  $-\text{N}=\text{N}-$  vertreten sind. In dieser Weise leiten sich der *Diazoëssigsäure-Aethyläther*<sup>2)</sup>,  $[\text{N}=\text{N}]=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , und der *Diazosuccinaminsäure-Aethyläther*,  $(\text{CONH}_2)\text{C}(=\text{N}_2)-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>3)</sup>, vom Essigäther,  $(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , und Succinaminsäureäther,  $(\text{NH}_2)\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ab. Dafs diese Auffassung jener Diazoverbindungen die richtige ist, zeigt die glatte Ersetzbarkeit der 2 Atome Stickstoff in jenen Körpern durch 2 Atome Jod<sup>4)</sup> und ihre Verwandlung<sup>4)</sup> mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure. — Der *Dibrom- und der Dijodbernsteinsäure-Aethyläther* aus Diazobernsteinsäurediäthyläther<sup>5)</sup> bleiben bei sehr niedriger Temperatur flüssig, ebenso der *Dibromsuccinaminsäure-Methyl- und -Aethyläther*, nicht aber der *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther* aus Diazosuccinaminsäureäthyläther<sup>5)</sup>. — Dafs die als *Diazobernsteinsäure-Diäthyläther* bezeichnete Verbindung thatsächlich die (unsymmetrische) Formel  $(\text{COO C}_2\text{H}_5)\text{C}(=\text{N}_2)\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  eines Diazo- und nicht die symmetrische

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift. Erlangen 1886. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1039; f. 1884, 794, 1066; f. 1885, 676, 1028, 1033, 1446. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1035. — <sup>4)</sup> Siehe die citirten früheren Abhandlungen. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1033.

Constitution  $(\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) \text{ CH}-\text{N}=\text{N}-\text{CH} (\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)$  eines Azo-derivates hat, zeigt ihr Verhalten bei der Reduction durch Zinkstaub und Eisessig, wobei sie glatt Ammoniak und Asparaginsäure-Diäthyläther,  $(\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5; \text{NH}_2)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5$  liefert. — Aus reinem *schwefelsaurem Diazobenzol* läßt sich die Base durch Barytwasser abscheiden, ohne daß freier Stickstoff entweicht. Zieht man sofort mit Aether aus und läßt diese Lösung verdunsten, so resultirt neben wenig Diphenyl eine gelbe, bei Zimmertemperatur flüssige, sehr flüchtige, schwache *Base* von starkem, an Rosenwasser erinnernden Geruche, die nach der Destillation mit Wasserdampf in einer Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen gelben Masse vom Schmelzpunkt  $-3^\circ$  erstarrt. Dieselbe enthält auf drei Benzolreste nur zwei Atome Stickstoff. Das *Sulfat* des *m-Diazobenzoësäure-Aethyläthers* verhält sich bei genauem Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Kaliumhydrat genau wie das Diazobenzolsulfat. Aus dem flüssigen, gelben, beständigen *Producte* liefs sich durch Schwefelsäure nicht wieder das ursprüngliche Sulfat regeneriren. Jener Körper ist nicht der freie Diazoäther, sondern er enthält weniger Stickstoff als dieser. Die beiden Substanzen entwickeln beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien keinen Stickstoff. — Beim Schütteln der in absolutem Aether suspendirten trockenen, reinen *Chlorhydrate der Amidosäureäther* oder einer *Aminbase der Fettreihe* mit Silbernitrit entstehen die *Nitrite* der Amidokörper. Zur Isolirung der Nitrite wird der Niederschlag mit Aether gewaschen, mit kaltem absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lassen. Dabei resultiren die Nitrite<sup>1)</sup> als beständige, theilweise schön krystallisirende Salze. Die Nitrite der Amidosäureäther der Fettreihe geben durch Abspaltung von Wasser leicht die betreffenden *Diazoverbindungen*. — Werden in ganz analoger Weise *salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Amidobenzoësäureäther* mit salpetrigsaurem Silber behandelt, so entsteht weder ein Nitrit noch auch eine Diazoverbindung, sondern *Diazoamidobenzol* resp. *m-Diazoamidobenzoësäureäther*. — Reines *Mono-*

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 795 (Diazoëssigsäureäther).

*äthyl-* oder *-methyaminchlorhydrat* reagirte in concentrirter wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Silbers selbst bei jahrelangem Contacte nicht. — *Salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Monoamidobenzoësäureäther* ergaben bei gleicher Behandlung sofort die Diazoamidoderivate, ohne daß es dabei auf die Mengenverhältnisse der reagirenden Körper ankam. — Die sogenannten *Diazoverbindungen der Fettreihe* besitzen eine andere Constitution als die aromatischen Diazoderivate. Sie theilen mit letzteren manche Eigenschaften, so die Abspaltbarkeit des Stickstoffs in freiem Zustande; andererseits ergeben sich aber auch sehr charakteristische Unterschiede. Während die Diazobenzoësäure beim Kochen mit Wasser Stickstoff und Oxybenzoësäure giebt, liefert die *Diazoëssigsäure* dabei in ganz entsprechender Weise Stickstoff und *Glycolsäure*. Auch das Verhalten beider Körperclassen gegen Salzsäure, Alkohol u. s. w. ist ein ganz ähnliches. Das aus seinen Verbindungen abgeschiedene freie *Diazobenzol* resp. auch die freie *Diazobenzoësäure* liefern nach derselben Gleichung wie Diazoëssigsäure unter Abspaltung von 3 Mol. Stickstoff complicirt zusammengesetzte Körper, sogenannte *Azinverbindungen*<sup>1)</sup>. So entsteht aus freiem Diazobenzol (siehe oben),  $4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(+\text{H}_2\text{O})$ , *Azindiphenyl*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2(+\text{H}_2\text{O})^2)+3\text{N}_2$ , aus *m*-Diazobenzoësäure,  $4\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{COOH}^3)(+\text{H}_2\text{O})$ , *Azindiphenyldicarbonsäure*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8(+\text{H}_2\text{O})+3\text{N}_2$ , und aus Diazoëssigsäure,  $4\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{H}$ , *Azinbernsteinsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8^4)+3\text{N}_2$ . Die Diazoëssigsäure erleidet indessen diese Umwandlung erst in der Hitze. Aus den *Diazoderivaten* der Fettsäureäther können *Diazoamidoverbindungen* nicht gewonnen werden. Die früher von Demselben<sup>5)</sup> als *Diazoamidoëssigsäureäther* bezeichnete Substanz dürfte nur das unreine *Nitrit* des *Amidoëssigsäureäthers* gewesen sein. — Curtius hält es für möglich, daß im *Diazoëssigäther* und in den anderen analogen Verbindungen der Fettreihe der Stickstoff als einwerthiges Element fungire. — Derselbe giebt

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1036. — <sup>2)</sup> Sogen. braunrothe Substanz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , vgl. Griess, JB. f. 1866, 447. — <sup>3)</sup> JB. f. 1870, 690. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1036. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 796.

sodann eine sehr umfangreiche Zusammenstellung Seiner Untersuchungen über die Diazoverbindungen der Fettreihe, welche grossentheils schon früher<sup>1)</sup> besprochen worden sind. Nachzutragen ist Folgendes. — Wird das *Chlorhydrat* eines *Amidosäureäthers* der *Fettreihe* in concentrirter wässeriger Lösung mit einem Wasser entziehenden Mittel (überschüssiger Säure) und einem salpetrigsauren Salze zusammengebracht, so fällt der entsprechende *Diazofettsäureäther* als gelbes, schwer in Wasser lösliches, leicht durch Aether ausziehbares Oel nieder<sup>2)</sup>. Diese Reaction ist eine ganz allgemeine, indem *Glycin* (Glycocoll), *Alanin*, *Tyrosin*, *Leucin*, *Amidomalonsäure*, *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* in Form ihrer *Ester* sich in obiger Weise verhalten<sup>3)</sup>. Die Reaction kann zum Nachweis der *Amidnatur stickstoffhaltiger Substanzen* dienen, deren allgemeines Verhalten demjenigen der *Amidosäuren* entspricht. Man übergießt zu diesem Zwecke einige Centigramme der betreffenden Substanz mit absolutem Alkohol, leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, verjagt den Alkohol, setzt wieder einige Tropfen von letzterem hinzu, verdampft nochmals, um die überschüssige Salzsäure auszutreiben, löst das hinterbleibende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat* des *Amidofettsäureäthers* in möglichst wenig kaltem Wasser, überschichtet mit viel Aether und setzt einen Tropfen concentrirter wässeriger Natriumnitritlösung hinzu. Die wässerige Flüssigkeit wird rasch gelb und trübe, und entwickelt etwas Stickstoff. Es wird sofort mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug mit etwas verdünnter Sodalösung gewaschen und verdunsten lassen, wobei die *Diazoverbindung* des betreffenden *Fettsäureäthers* in gelben, meistens sehr eigenthümlich riechenden Oeltröpfchen hinterbleibt, welche mit Mineralsäuren sehr heftig Stickstoff entwickeln. — Zur Darstellung der *salzsauren Amidofettsäureäther* bringt man die *Amidosäuren* oder ihre *Chlorhydrate* in absoluten Alkohol, leitet Salzsäuregas ein, bis Alles in Lösung gegangen ist, und läßt erkalten. Es krystallisirt alsdann das *Chlorhydrat* des *Amidosäureäthers*,

---

<sup>1)</sup> Siehe die früheren Abhandlungen. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 1039 (Diazouessigäther). — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 794.



eventuell nach dem Einengen und Stehenlassen über Aetzkalk, aus. — Die *Chlorhydrate* der *Glycocollester* sind etwas hygroskopisch. Sie krystallisiren sehr gut, sind schon in kaltem Alkohol leicht löslich und besitzen meistens einen scharfen Schmelzpunkt. Ihre Darstellung verläuft völlig glatt. Das *Chlorhydrat*,  $(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ , des *Methyläthers* bildet groÙe, anisotrope, bei  $195^\circ$  schmelzende Prismen von den Löslichkeitsverhältnissen des *salzsauren Glycocolläthyläthers*<sup>1)</sup>. Letzteres Salz,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ , stellt lange, anisotrope, farblose Nadeln vor. Das leicht lösliche *Chloroplatinat* krystallisirt in Nadeln. *Salzsaurer Glycocollallyläther* krystallisirt schwer und bildet zwischen  $170$  und  $180^\circ$  schmelzende, ziemlich schwer in kaltem Alkohol lösliche Blättchen. *Salzsaurer Glycocollamyläther*  $(\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  blieb über Aetzkalk syrupös. Er gab mit salpetrigsaurem Natrium die reine *Diazoverbindung*. *Salzsaurer Tyrosinmethyläther* bildet bei  $185$  bis  $186^\circ$  schmelzende Prismen; *salzsaurer Leucinmethyläther* lange Nadeln. Beide letzteren Salze sind sehr leicht krystallisirt zu erhalten. Die *salzsauren Asparaginsäure-Mono-* und *-Dialkyläther* sind bereits<sup>2)</sup> beschrieben worden. Der früher als *salzsaurer Asparaginsäure-Monoäthyläther* bezeichneten Verbindung kommt die Formel  $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$  zu und nicht  $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\frac{1}{2}\text{HCl}$ , welche letztere Formel vielmehr ein anderes Salz vorstellt (siehe unten). Jenes neutrale Salz (Schmelzpunkt  $199$  bis  $200^\circ$ ) entsteht durch Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure. Nur das *halbfach-salzsaurer Salz* lässt sich aus Alkohol unverändert umkrystallisiren, zum Unterschiede von den Chlorhydraten der übrigen Asparaginsäureäther. Es entsteht durch Behandeln des unreinen salzsauren Diäthyläthers mit wenig Soda und bildet lange, bei  $180$  bis  $181^\circ$  schmelzende Prismen. — *Salpetrigsaurer Glycocolläthyläther*,  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2\text{H}$ , erscheint in groÙen, farblosen, sehr leicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. löslichen Prismen, die sich bei etwa  $40^\circ$  zersetzen und beim Uebergießen mit überschüssiger

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1039. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1033.

Salzsäure salpetrige Säure entwickeln. — *Salpetrigsaures Monoäthylamin* krystallisirt nicht, ist aber sehr beständig beim Aufbewahren. — *Salpetrigsaures Benzylamin* erscheint aus Alkohol in grossen, glänzenden, bei 90° unter starker Zersetzung schmelzenden Prismen. — Die *Nitrite* der Amidofettsäureäther sind übrigens sehr geneigt, unter Wasserabgabe in Diazoverbindungen überzugehen. So wird salpetrigsaurer Glycocolläther schon bei Handwärme in dieser Weise zersetzt, indem Wasser und *Diazoëssigäther* entstehen. Ueber Schwefelsäure verdunstet salpetrigsaurer Glycocolläther in Folge der gleichen Zersetzung und der Absorption der Producte durch die Säure vollständig. Bei der Behandlung der Nitrite mit Wasserdampf geht die reine Diazoverbindung in nahezu theoretischer Ausbeute über. Lösungen von salzsaurem Glycocolläther und Natriumnitrit in Wasser reagiren erst bei langem Stehen oder beim Erwärmen oder nach Zusatz eines Wasser entziehenden Mittels auf einander. — *Salzsaures Monomethyl- oder -äthylamin* reagirten mit salpetrigsaurem Natrium unter gleichen Umständen selbst nicht innerhalb eines Jahres. Eine Spur Säure leitete aber sofort die Umsetzung ein. — Zur Darstellung des *Diazoëssigsäure-Aethyläthers* (siehe a. a. O.) löst man salzsauren Glycocolläther<sup>1)</sup> (50 g) in möglichst wenig Wasser, fügt Natriumnitrit (1 Mol.) in concentrirter wässriger Lösung und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, worauf sofort die Ausscheidung des Diazoëssigäthers beginnt. Dieser wird sogleich mit Aether ausgezogen und die von letzterem getrennte Flüssigkeit noch so oft in gleicher Weise ausgeschüttelt, als sich auf Zusatz von wenig Schwefelsäure eine Trübung zeigt. Gegen das Ende der Reaction entweicht bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure salpetrige Säure. Man kann alsdann durch abwechselndes Versetzen, einerseits mit salpetrigsaurem Natrium (etwa 15 g), andererseits wenig Schwefelsäure die Ausbeute noch erheblich steigern. Die Aetherauszüge werden mit verdünnter Sodalösung und Wasser entsäuert, mit Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig abdestillirt,

---

<sup>1)</sup> Dieser Aether, läßt sich aus Sodalösung theilweise unzersetzt umkrystallisiren.

bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Das durch Destillation (je 15 bis 20 g) mit 1 Vol. kalt gesättigter Barytlösung und Wasserdampf übergetriebene Product wird mit ganz reinem Aether ausgezogen, diese Lösung zwei Wochen lang über Chlorcalcium gestellt, der Aether abdestillirt und der Rückstand erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit 95° erreicht. Die Diazoëssigäther mit niederem Radical sind schon mit Aetherdampf erheblich flüchtig. Die Ausbeute belief sich oft auf 85 bis 90 Proc. der theoretischen. Diese Methode dient zur Darstellung der verschiedenen *Aether* der *Diazoëssigsäure*. Der in Wasser ziemlich leicht lösliche *Methyläther* wurde in weniger guter Ausbeute erhalten. Der *Amyläther* ist in Wasser unlöslich. Die Aether der Diazoëssigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst in sehr niedriger Temperatur erstarren. Sie haben einen eigenthümlichen feinen Geruch und eine rein citronengelbe Farbe. Bei stark vermindertem Druck sieden sie unzersetzt; ebenso gehen sie beim schnellen Destilliren unter Luftdruck zum größten Theile unverändert über, während der Rest meistens schwach verpufft. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nimmt mit der Grösse des Alkylradicals zu, die Löslichkeit in Wasser dagegen ab. Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn u. s. w. lassen sich in allen Verhältnissen mit den *diazotirten Fettsäureäthern* mischen. — *Diazoëssigsäure-Methyläther*,  $\text{CHN}=\text{NCO}_2\text{CH}_3$ , bildet eine citronengelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, feinem Geruche, die unter 721 mm Druck bei 129° siedet, bei 21° das spec. Gewicht 1,139 zeigt, bei Winterkälte nicht erstarrt und sich in Wasser etwas löst. Der *Aethyläther*,  $\text{CHN}=\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  <sup>1)</sup>, erstarrt in einem Gemische von Aether und fester Kohlensäure zu einer blätterigen, bei — 24° schmelzenden Masse. Er siedet bei 143 bis 144° (721 mm Druck <sup>2)</sup>) und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,073. Er brennt nach schwachem Anwärmen mit etwas leuchtender Flamme, explodirt nicht durch Stoss oder Schlag, dagegen äusserst heftig bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure <sup>3)</sup>) oder beim Erhitzen mit organischen Nitroverbindungen (z. B. Nitro-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 795.

aldehyden). Der Methyläther zeigte die erwartete Dampfdichte. Der *Amyläther*,  $\text{CHN}=\text{NCO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ , ist eine citronengelbe Flüssigkeit von intensivem Fruchtäthergeruche, die unter 721 mm Druck bei etwa  $160^\circ$  siedet und sich nicht in Wasser löst. Die früher <sup>1)</sup> erwähnte *Verbindung* von *Diazoëssigäther* und *Natriumalkoholat* scheint die Zusammensetzung  $\text{CNaN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  einer *Doppelverbindung* von *Natriumdiazoëssigäther* mit Natriumalkoholat zu haben. Diese und die analogen *Verbindungen* aus den anderen *Diazoëssigäthern* mit Natriumalkoholat zerfielen an feuchter Luft sehr bald zu rothen Flüssigkeiten. Aus ihren wässerigen Lösungen scheidet Kohlensäure nicht wieder die Diazoëssigäther ab. Beim Uebergießen mit Säuren ergeben die Verbindungen unter Gasentwicklung geringe Mengen eines schwer löslichen, weissen Pulvers, beim starken Erhitzen reichliche Mengen von Cyaniden. — *Diazoacetamid*,  $\text{CHN}=\text{NCONH}_2$  <sup>2)</sup>, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Die analog dem Aethyläther <sup>3)</sup> sich ergebenden übrigen *Diazosuccinaminsäureester*,  $(\text{CO}_2\text{R})\text{H}_2\text{C}-\text{CN}_2(\text{CONH}_2)$ , sind gelbe, sehr leicht krystallisirende Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Aether, ziemlich schwer in Eiswasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, aus welchen sie unzersetzt umkrystallisirt werden können. Der *Methyläther*,  $(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{H}_2\text{C}-\text{CN}_2(\text{CONH}_2)$ , erscheint aus Aether oder Alkohol in langen, goldgelben, bei  $84^\circ$  schmelzenden Prismen. — *Aldehydammoniak* zeigt in saurer, wässriger Lösung gegen salpetrige Säure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Es bildet damit eine citronengelbe, flüssige, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtige, genau wie Campher riechende *Base*. Diese löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei  $95^\circ$ , unter Luftdruck mit starker Zersetzung bei etwa  $170^\circ$ . Aus der ätherischen Lösung fällt trockenes Salzsäuregas ein weisses, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches *Chlorhydrat* in weissen Nadelchen. Aus diesem Salze läst sich die ursprüng-

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 796. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1029. — <sup>3)</sup> Dasselbst S. 1035.

liche Base nicht wieder abscheiden. Diese ist keine einfach zusammengesetzte *Diazoverbindung*, sondern ist aus 3 Mol. Aldehydammoniak entstanden und enthält auf 3 Mol. Aldehyd 2 Atome Stickstoff. Beim Kochen mit Säuren entfärbt sie sich ohne namhafte Gasentwicklung. — Die *Diazoverbindungen* der *Fettsäuren* zeigen große Neigung, den Stickstoff abzuspalten, indem sich entweder ein oder mehrere Moleküle der Substanz an der Reaction betheiligen und entweder beide Stickstoffatome austreten oder nur eines derselben. Die erstere Art der Zersetzung erfolgt im Allgemeinen unter der Einwirkung fremder Körper (Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde u. s. w.), die zweite bei Ausschluss fremder Substanzen<sup>1)</sup>. Die beiden Reactionen sind indessen nur sehr selten ganz scharf von einander getrennt. Die zweite begleitet die erstere gewöhnlich dann in stärkerem Grade, wenn die einwirkenden Körper die Diazoverbindung schwer angreifen. Am heftigsten unter allen Substanzen wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf *Diazoverbindungen* der *Fettreihe* ein, am langsamsten *Kohlenwasserstoffe*. Die beiden austretenden Stickstoffatome werden dabei durch andere einwerthige Elemente oder Reste ersetzt<sup>2)</sup>. — Zur sehr annähernden Bestimmung des *Diasostickstoffs* in den Diazoverbindungen der *Fettreihe* kann man entweder die Lösungen der ganz reinen Körper in Aether, Benzol u. s. w. mit einer titrirten Lösung von Jod in einem indifferenten Medium versetzen, bis die Farbe aus Citronengelb in Roth übergeht, oder besser die Körper mit sehr verdünnter Schwefelsäure kochen und den entwickelten Stickstoff messen. — Die Einwirkung *organischer Säuren* auf *Diazoessigester* in der Wärme<sup>3)</sup> wird am besten bei Gegenwart von etwas Toluol vorgenommen, um Explosionen zu vermeiden. Die Producte werden in Aether gelöst, der Auszug mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und der Aether verdunsten lassen oder abdestillirt. Die Ausbeute an krystallisirtem Producte beträgt bis zu 80 Proc. der theoretischen. Der *Hippuryl-*

---

<sup>1)</sup> Bildung der Azinverbindungen; vgl. JB. f. 1885, 1033, 1035. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 795.

*glycolsäure-Aethyläther* <sup>1)</sup>,  $C_6H_5CO-NH-CH_2CO_2-CH_2(CO_2C_2H_5)$ , erscheint aus Weingeist in farblosen, langen Prismen, aus Benzol in Tafelchen, aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt  $72^\circ$  (unzersetzt). Er löst sich in Benzol, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Aether schwer, in kaltem Wasser nicht, in heissem schwer. Letzteres zersetzt ihn beim Kochen nicht. In der Wärme riecht der Aether geraniumartig. Beim Destilliren erstarrte ein Theil des Destillates zu einem in farblosen, bei  $172^\circ$  schmelzenden Blättern krystallisirten Körper. — Das Einwirkungsproduct trockener, gasförmiger Flußsäure <sup>1)</sup> auf *Diaoessigäther*, gelöst in Aether, ging vollständig zwischen  $100$  und  $120^\circ$  als stechend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die viel Fluor enthielt und wahrscheinlich *Monofluoressigäther* vorstellte. — In einer ätherischen Lösung von *Diaoessigäther* erzeugt Jod den *Dijodessigsäure-Aethyläther*,  $CHJ_2-CO_2C_2H_5$  <sup>2)</sup>. Nach dem Waschen der Lösung mit Sodalösung und Wasser sowie Trocknen über Aetzbaryt hinterbleibt beim Verdunsten jener Aether als hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit, die sich beim Destilliren unter Abgabe von Jod zersetzt. Wird der Aether mit 2 Vol. concentrirtem, wässrigem Ammoniak überschichtet und stehen lassen, so erstarrt er zu einer harten Masse, die *Dijodacetamid* <sup>3)</sup> enthält. Durch Verdunsten einer Lösung des letzteren in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhält man ein *Chloroplatinat*, welches beim Umkrystallisiren wieder zerfällt, indem es Dijodacetamid liefert. Bei anhaltendem Kochen des Dijodacetamids mit Wasser entsteht in geringer Menge ein in feinen Nadeln krystallisirender, in Wasser leicht löslicher Körper, der bei  $160^\circ$  gelb wird und bei  $168^\circ$  unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe löst sich schwer in Alkalilauge und entwickelt mit diesen in der Hitze Ammoniak. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stößt er Joddämpfe aus. Aus der Mutterlauge vom Dijodacetamid krystallisiren beim Eindampfen grofse Tafeln aus, die wahrscheinlich aus *dijodessigsäurem Ammo-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 795. — <sup>2)</sup> Perkin und Duppa, JB. f. 1860, 316. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1030.

nium bestehen. Der Körper löst sich leicht in Wasser und liefert schon mit kalter Kalilauge Ammoniak. Er färbt sich bei 135° gelb und schmilzt unter Rothfärbung bei 146 bis 147°, ohne Jod abzugeben. — Zur Darstellung von *unsymmetrischem Dijödsuccinaminsäure-Aethyläther*,  $(\text{CONH}_2)\text{CJ}_2\text{—CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , wird in eine ätherische Lösung des *Diazosuccinaminsäure-Aethyläthers*<sup>1)</sup> Jod eingetragen, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Der sich ausscheidende Körper wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 110° dunkelorange werden, bei 128° erweichen und bei 134° geschmolzen sind. Bei 150° giebt er Jod ab. Im Dunkeln wird die Verbindung sehr rasch braun, am Lichte dann rasch wieder weiss. Der *unsymmetrische Dibromsuccinaminsäure-Aethyl- und -Methyläther*, welche analog dem Jodderivate erhalten werden, sind gelbliche, bei  $-10^\circ$  noch flüssige Substanzen. — *Aldehyde* reagiren mit *Diazoëssigestern* unter Bildung von *Ketonsäureestern*, nach der allgemeinen Gleichung  $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{X} + \text{RH} = \text{CH}_2\text{RCO}_2\text{X} + \text{N}_2$ <sup>2)</sup>. Indessen treten nur jene Aldehyde leicht in Reaction, deren Siedepunkte von denjenigen der betreffenden Diazoëssigester nicht zu weit entfernt liegen. Ferner vereinigen sich meistens, namentlich wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft, 2 Mol. des entstandenen Ketonsäureesters mit 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu complicirteren Körpern<sup>3)</sup>, die sehr oft nur schwer zu isoliren sind. — Bei der Darstellung des *Benzoylessigäthers*<sup>3)</sup> und der früher angegebenen weiteren Verarbeitung entsteht stets in beträchtlicher Menge die freie *Benzoylessigsäure*<sup>3)</sup>, selbst wenn die Operationen bei 0° ausgeführt werden. Der *Benzaldibenzoylessigsäure-Aethyläther*<sup>4)</sup> wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nicht verändert. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung nicht. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt der Aether nicht. *Paraldehyd* und *Diazoëssigäther* geben in der Siedehitze Spuren

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1035. — <sup>2)</sup> Vgl. Buchner und Curtius, JB. f. 1885, 1446. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 950; f. 1883, 1199; f. 1884, 1259, 1261. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1447.



von *Acetessigäther*. Es erfolgt nur schwer eine Einwirkung. Das dabei entstehende weitere Product ist noch näher zu untersuchen. Die *Nitrobenzaldehyde*, *Zimmtaldehyd* und namentlich *Salicylaldehyd* reagiren ebenfalls in der Hitze mit *Diazoëssigäther*. Der in Gegenwart von Toluol mit *o-Nitrobenzaldehyd* entstehende *Ketonsäureäther* konnte noch nicht rein gewonnen werden. Bei der Reaction jener Aldehyde auf *Diazoëssigäther* in Abwesenheit von Toluol in der Hitze scheinen sich nur complicirtere Condensationsproducte zu bilden, die schwer krystallisiren. — *Ketone* (z. B. *Acetophenon*) wirken ebenfalls nur schwer auf *Diazoëssigäther* ein. — *Diazoëssigäther* reagirt in höherer Temperatur in der Weise mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen*, daß die beiden Substanzen (je 1 Mol.) sich unter Austritt des Stickstoffs mit einander verbinden, wie dies die Gleichung ausdrückt:  $C_6H_6 + CHN_2CO_2R = C_7H_7CO_2R + N_2$  <sup>1)</sup>. Dabei ist der Kohlenwasserstoff in großem Ueberschusse (10 Thln.) anzuwenden, um mäßige Ausbeuten (bis zu 25 Proc. der theoretischen) zu erzielen. Der Rest der Diazoverbindung geht in *Azinbernsteinsäureäther* über <sup>1)</sup>. Die aus dem Reactionsproducte von *Toluol* auf *Diazoessigsäure-Aethyläther* entstehende *Verbindung* (*Aether*),  $C_8H_9CO_2C_2H_5$ , oder  $C_{11}H_{14}O$  <sup>1)</sup> wird durch kochende Alkalilaugen ziemlich schwer verseift. Die resultirende, mit Wasserdampf flüchtige *Säure* siedet unter 720 mm Druck bei 268 bis 275°. Sie bildet ein farbloses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes, stark und eigenthümlich riechendes, leicht in Alkohol und Aether, schwer in heißem Wasser lösliches Oel. Das *Silbersalz* ist ein weißer, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die freie *Säure* verharzt an der Luft sehr leicht. Die in entsprechender Weise aus *Benzol* <sup>1)</sup> und *Diazoessigsäure-Methyläther* durch Erhitzen im Rohre auf 160° resultirende *Verbindung* (*Aether*),  $C_7H_7CO_2CH_3$ , siedet unter 710 mm Druck bei 210 bis 211° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,0685. Die freie *Säure* ist gleichfalls flüssig und flüchtig. Ihr Geruch erinnert an Benzoësäure und Phenylessigsäure. Das *Product* <sup>1)</sup> aus *o-Xylol* und *Diazoessigsäure-Aethyläther* hat die Formel

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 677.

$C_8H_{10}CO_2C_2H_5$ . Diese Reactionsproducte sind Aether von *Mono-carbonsäuren* eigenthümlicher Kohlenwasserstoffe, welche letztere ein Methylen mehr enthalten, als die ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffe und sich völlig verschieden von den Benzolkohlenwasserstoffen verhalten, aber beim Leiten der Dämpfe der Verbindungen durch ein schwach glühendes Rohr die normalen, dem Benzol entstammenden Kohlenwasserstoffe liefern. So ist die *Säure* des aus *Toluol* und *Diazoëssigäther* entstehenden Aethers sehr verschieden von den mit ihr isomeren Toluylessigsäuren und der Hydrozimmtsäure. Erstere wird an der Luft rasch gelb, polymerisirt sich leicht zu hoch siedenden Verbindungen, verharzt allmählich durch Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Bromdämpfen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblutrother Farbe und wird schon durch die schwächsten Oxydationsmittel sehr heftig angegriffen, wobei sie grösstentheils in Kohlensäure verwandelt wird. Beim Destilliren ihres Aethers durch ein glühendes Rohr entstehen Kohlensäure und glatt p-Xylol. Auch der *Aether*, welcher aus *Benzol* und *Diazoëssigäther* entsteht, ist vom isomeren Phenylelessigsäuremethyläther verschieden. So war das Verhalten der beiden Aether bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ein sehr verschiedenartiges. Zur Ausführung der Oxydation wurden die Aether in die Säure eingetröpfelt. Phenylelessigsäuremethyläther löste sich dabei ruhig auf und beim Eingiessen in Eiswasser fiel der *p-Mononitrophenylelessigsäure-Methyläther* (Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ ) aus, der schön krystallisirte. Jener isomere Aether gab hingegen eine explosionsartige Reaction und es resultirte nur ein braungelbes Harz. — *Anilin* reagirt mit *Diazoëssigsäure-Aethyläther* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Anilidoëssigsäure-Aethyläther* (*Phenylglycocolläthyläther*<sup>1)</sup>). Man erhitzt beide Körper (je 1 Mol.) in kleinen Mengen, bis Entwicklung von Gas (Stickstoff) eintritt, worauf die Reaction von selbst weiter fortgeht. Das Destillat enthielt den Anilidoëssigäther als krystallinische Masse neben einem stark süßlich riechenden *Oele*,

---

<sup>1)</sup> Meyer, JB. f. 1875, 732.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1886.

welches durch Abpressen entfernt wurde. Der Anilidoëssigsäure-Aethyläther,  $C_6H_5NH-CH_2CO_2C_2H_5$ , erschien aus Aether in farblosen, grossen, pentagonal begrenzten Tafeln vom Schmelzpunkt 58 bis 59°. Er löste sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, ging mit Wasserdampf unzersetzt über und liess sich aus mässig starker, heisser Kalilauge unverändert umkrystallisiren. Als Anilin (15 g) mit *Diazoëssigsäure-Methyläther* (5 g) in geschlossenem Rohre während des Sommers drei Monate im Keller gelassen wurde, war die Diazoverbindung vollständig verschwunden. Das überschüssige Anilin wurde auf dem Wasserbade verjagt, worauf der Rückstand über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Der abgepresste und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper — *Anilidoëssigsäure-Methyläther*,  $C_6H_5NH-CH_2CO_2CH_3$  <sup>1)</sup> — krystallisirte aus Aether in langen, schmalen, rectangulären Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nadelchen vom Schmelzpunkt 48°.

Die früher von Demselben <sup>2)</sup> aus *Benzamid* und *Diazoëssigsäure-Aethyläther* (je 1 Mol.) durch Erhitzen auf 150° erhaltene *Substanz*, welche durch Aether ausgezogen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, bildete grosse, spiefsige, bei 95 bis 96° schmelzende Prismen. Sie entsteht häufig in kleiner Menge bei der Zersetzung von Diazoëssigäther in Gegenwart sehr verschiedener Substanzen und gehört wahrscheinlich zu den *Azinverbindungen*. — *Phenylhydrazin* reagirt mit *Diazoëssigäther* nicht bei Sommerwärme, aber lebhaft bei 100°. Es entweichen dabei Stickstoff und etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die noch näher zu untersuchen bleibt. Die aus Alkohol umkrystallisirte *Verbindung* schmolz bei 134 bis 136°. — *Acetyl-* und *Benzoylchlorid* wirken sehr schwer auf *Diazoëssigäther* ein. *Phosphorpentachlorid* ruft in einer Chloroformlösung des letzteren eine lebhafte Stickstoffentwicklung hervor. — Die beschriebenen *Diazoverbindungen der Fettreihe* werden in neutraler oder alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt, und zwar unter völliger Zerstörung. Eine neutrale

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 732. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 796.

wässrige Lösung von Silbernitrat giebt beim Schütteln mit *Diazoessigäther* sofort metallisches Silber. *Diazoacetamid* und *Diazo-succinaminsäure-Aethyläther* verhalten sich ähnlich <sup>1)</sup>. Diazoessigäther reducirt Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte, aber unter heftiger Gasentwicklung in schwacher Wärme. — Die *Diazoverbindungen der Fettreihe* werden durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig <sup>2)</sup> in unbeständige *Hydrazinverbindungen* übergeführt, die rasch weiter in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure zerfallen. Behufs der Reduction des *Diazoessigäthers* <sup>2)</sup> löst man diesen in 3 bis 4 Vol. Aether, setzt überschüssigen Eisessig und so lange Zinkstaub hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Verdampft man darauf, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und verdampft mit Salzsäure zur Trockne, so resultiren nur salzsaures Glycocoll und Chlorammonium <sup>3)</sup>. Bei gleicher Behandlung von *Diazobernsteinsäure-Diäthyläther* <sup>3)</sup> ergaben sich in analoger Weise Chlorammonium und salzsaure Asparaginsäure. Die seither nur in Lösung erhaltenen *Hydrazinessigsäure*-<sup>2)</sup> und *Hydrazinbernsteinsäureester* reduciren Fehling'sche Lösung schon bei längerem Stehenlassen, sofort bei 40 bis 50°. Die bei der Reduction des *Diazoessigsäure-Aethyläthers* erhaltene essigsäure ätherische Lösung giebt durch Verdunsten, Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Vacuum das schlecht krystallisirende, zerfliefsliche *Acetat* des *Hydrazinessigsäure-Aethyläthers*,  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , welcher Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirt und mit Natriumnitrit neben viel freiem Stickstoff (aus Ammoniak) Diazoessigäther zurückliefert. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung des Acetates mit wenig Salzsäure über concentrirter Schwefelsäure resultirte ein *Chlorhydrat* in kleinen, weissen Krystallen von der Form des Rhombendodekaëders. Diese reducirten Fehling'sche Lösung und schmolzen unter Zersetzung bei 197°. Natronlauge zersetzt diese *Hydrazine* in wässriger Lösung ihrer Chlorhydrate sofort. — Die Bildung des *Azinbernsteinsäure-Methyläthers* <sup>4)</sup> aus rohem *Diazobernsteinsäure-Methyl-*

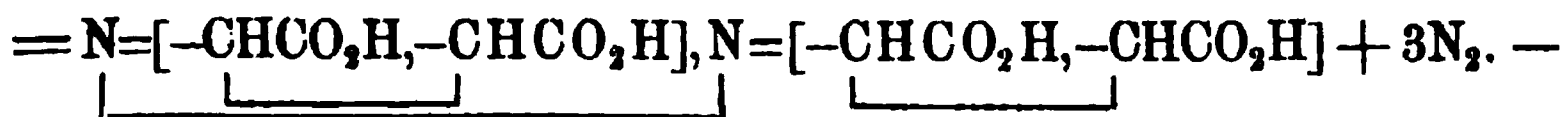
<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1029, 1035. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 796. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1035. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1036.

äther erfolgt nach der Gleichung  $2(-\text{GN}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 + \text{N}_2$ . Der Aether hat wahrscheinlich die unsymmetrische Formel  $\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3), \text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$

eines Hydrazines, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen, unsymmetrischen Bernsteinsäuremethyletherrest,  $(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{C}-\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ , ersetzt sind. Curtius bezeichnet daher die Säure ( $\alpha$ -)<sup>1)</sup> selbst als *unsymmetrische Azinbernsteinsäure*. Ihr *Methylether*<sup>2)</sup> wird durch Kochen mit Wasser langsam unter Bildung der freien Säure zersetzt, letztere jedoch ihrer wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen. Das *Baryumsalz*<sup>2)</sup> verglimmt beim Erhitzen an der Luft und geht dabei in reines, kohlensaures Baryum über. — Das Baryumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ <sup>1)</sup>, der ( $\beta$ -) *Azinbernsteinsäure* aus *Diazoëssigäther* ergibt durch Suspension in Aceton, Zusatz von etwas weniger Schwefelsäure, als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, 24 stündiges Stehenlassen, Eindampfen des Filtrats, Fällen mit Aether-Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser die sehr leicht lösliche *symmetrische* ( $\beta$ -) *Azinbernsteinsäure*,  $\text{N}=(\text{---CHCO}_2\text{H}, \text{---CHCO}_2\text{H})\text{N}$

$=(\text{---CHCO}_2\text{H}, \text{---CHCO}_2\text{H})$ , in glänzenden, weissen, an der Luft zerfließenden, bei  $245^\circ$  unter totaler Zersetzung schmelzenden Nadelbüscheln. — Beim Einleiten von trockenem *Ammoniak* oder *Cyan* in *Diazoëssigsäure-Aethylether*, der nahezu auf seinen Siedepunkt erhitzt worden ist, entsteht der aus Alkohol in schönen, weissen, bei  $96^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirende *Aethylether*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ , einer *Azinbernsteinsäure*, welcher beim Verseifen mit Barytwasser ebenfalls ein in heissem Wasser schwer lösliches *Baryumsalz* liefert. Anscheinend der gleiche Aether entstand beim Erhitzen des Diazoëssigäthers mit *Benzamid* oder *Paraldehyd*. Die unsymmetrische  $\alpha$ -Azinbernsteinsäure bildet sich nach der Gleichung  $2[\text{N}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})] = 2[-\text{N}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})] + \text{N}_2$ , die symmetrische  $\beta$ -Azinbernsteinsäure aus Diazoëssigsäure nach folgender Gleichung:  $4(\text{N}_2=\text{CHCO}_2\text{H})$

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1033. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 1036.



Entsprechend dieser Auffassung würden (s. oben) das *Azindiphenyl* aus freiem *Diazobenzol* und die *Azindiphenyldicarbonsäure* aus *m-Diazobenzoësäure* nach den resp. Gleichungen  $4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 (+\text{H}_2\text{O}) = \text{N} = \left[ \text{---C}_6\text{H}_4 \text{---C}_6\text{H}_4 \text{---} \right] \text{N} = \left[ \text{---C}_6\text{H}_4 \text{---C}_6\text{H}_4 \text{---} \right] (+\text{H}_2\text{O}) + 3\text{N}_2$  und  $4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} (+\text{H}_2\text{O}) = \text{N} = \left[ \text{---C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \text{---C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \text{---} \right] \text{N} = \left[ \text{---C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \text{---C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \text{---} \right] (+\text{H}_2\text{O}) + 3\text{N}_2$  hervorgehen. — Für das *Pseudodiazoacetamid*<sup>1)</sup> sieht Curtius die Formel  $\text{HN}=\text{C}(\text{CONH}_2) \text{---N}=\text{N} \text{---CH}(\text{CONH}_2) \text{---N}=\text{N} \text{---C}(\text{CONH}_2)=\text{NH}$  als die wahrscheinlichste an. Dasselbe würde aus 3 Mol. *Diazoacetamid*<sup>2)</sup>,  $(\text{---N}=\text{N} \text{---})=\text{CH}(\text{CONH}_2)$ , hervorgehen. — Wenn *Diazoëssigsäure-Methyläther* mit 8 Thln. concentrirtem wässerigem Ammoniak Monate lang in geschlossenen Röhren bei Kellertemperatur behandelt wird, so scheidet sich ebenfalls<sup>3)</sup> ein gelber, schön krystallisirter *Körper* aus, der aber kein *Pseudodiazoacetamidammonium*<sup>3)</sup> ist. 30 g jenes Methyläthers lieferten in neun Monaten 1½ g dieser Substanz. Letztere verändert sich bei 210° noch nicht, ist in Wasser unlöslich und wird von heißer Alkalilauge unter Entwicklung von Ammoniak gelöst. Durch Kochen mit Säuren giebt diese Verbindung keinen gasförmigen Stickstoff mehr ab. Kalte, mäßig concentrirte Salpetersäure verwandelt dieselbe schnell und glatt in einen prachtvollen, carmoisinrothen, krystallisirten *Farbstoff*. Letzterer ist in Wasser, Aether und Alkohol völlig unlöslich. Er läßt sich unverändert aufbewahren. Alkalien und Ammoniak nehmen ihn schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht auf. Säuren fällen ihn dann wieder aus. Nach dem Erwärmen der alkalischen Lösung oder längerem Stehenlassen derselben fällen Säuren eine ungefärbte *Substanz* aus. Beim Erhitzen entwickeln diese Körper viel Blausäure. Ihre Zusammensetzung ist noch unbekannt.

L. Oeconomides<sup>4)</sup> lieferte einen Beitrag zur Kenntniß der *Ketine*. Er erhielt durch Oxydation von *Diäthylketin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , indem Er letzteres mit einer Lösung der theoretisch erforderlichen

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1030. — <sup>2)</sup> Daselbst S. 1028. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1029, 1030. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2524.

Menge Kaliumpermanganat bis zur völligen Entfärbung dieser Lösung stehen liefs, die von Wleügel<sup>1)</sup> durch Reduction von *Isonitrosoacetessigäther* u. s. w. gewonnene *Ketindicarbonsäure*,  $C_8H_8N_2O_4$ . Wenn man dagegen in der Wärme oxydirt, so entstehen anderweitige Säuren. — Der Versuch, *Ketine* oder Derivate derselben durch Condensation des *Imidoisonitrosobuttersäureäthers* von Knorr<sup>2)</sup> mittelst gepulverten Chlorzinks zu gewinnen, schlug anfangs fehl. Es trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald eine sehr lebhaft Reaction ein, bei welcher sich viel Gas entwickelte und der Geruch nach Ketin auftrat. Die Isolirung des Ketinsäureäthers oder der Säure selbst gelang jedoch nicht, weil beide bei der zu heftigen Reaction weiter zersetzt wurden. Endlich gelang es, durch längeres Erwärmen auf nur 60 bis 70° und Verseifen des Reactionsproductes mit alkoholischer Natronlauge, kleine Mengen einer anscheinend mit der Wleügel'schen Ketindicarbonsäure identischen Säure zu erhalten. — Oeconomides hält dafür, daß diese Ketinsäure ein p-Körper sei, dem die Ringbildung  $N \equiv [-C \equiv C - N = C - C =]$  zu Grunde liege. Demnach hätten das *einfache Ketin*<sup>3)</sup>, das *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Dipropyl-* und *Diisobutylketin* die resp. Constitutionen  $N \equiv [-C(CH_3) = CH - N = C(CH_3) - CH =]$ ,  $N \equiv [-C(CH_3) = C(CH_3) - N = C(CH_3) - C(CH_3) =]$ ,  $N \equiv [-C(CH_3) = C(C_2H_5) - N = C(CH_3) - C(C_2H_5) =]$ <sup>4)</sup>,  $N \equiv [-C(CH_3) = C(C_3H_7) - N = C(CH_3) - C(C_3H_7) =]$  und  $N \equiv [-C(CH_3) = C(C_4H_9) - N = C(CH_3) - C(C_4H_9) =]$ . Die *Ketindicarbonsäure* wäre  $N \equiv [-C(CH_3) = C(COOH) - N = C(CH_3) - C(COOH) =]$ .

R. Meldola und F. W. Streatfield<sup>5)</sup> gaben eine Methode an zur Bestimmung der Constitution von *Azo-* und *Diazoverbindungen* und analogen Körpern. Um die *Amidoazoverbindungen*,  $X-N_2-Y(NH_2)$ , von den *Diazoamidoverbindungen*,  $X-N_2-NH-Y$ , zu unterscheiden, behandelt man die Körper mit Jodäthyl und reducirt die Producte. Die obigen, wahren Amidoazoverbindungen

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 839. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 618 (*Isonitroso-β-imidobuttersäureäther*). — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 758 (Treadwell und Steiger). — <sup>4)</sup> In der Originalabhandlung steht  $N \equiv [-C(C_2H_5) = C(C_2H_5) - N = C(CH_3) - C(C_2H_5) =]$ , wohl in Folge eines Druckfehlers! (B.). — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 49, 624.



liefern Mono- und Diäthylderivate, welche durch Reduction neben einander Verbindungen von der Formel  $X(NH_2)$  und  $(NH_2)Y-NHR$  resp.  $(NH_2)Y-NR_2$  geben. Jene Diazoamidokörper können nur Monoäthylderivate,  $X-N_2-N(R)-Y$ , und diese bei der Reduction neben einander Körper vom Typus  $X-NH_2$  und  $Y-NHR$  liefern. Diese Methode ist gleichzeitig geeignet, um die Frage der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel der Diazoamidokörper definitiv zu entscheiden. Nach der symmetrischen Formel  $HN=[-N(X)-N(Y)-]$  der Diazoamidokörper würden deren Monoäthylderivate bei der Reduction die Körper  $XNH_2$ ,  $YNH_2$  und  $N(R)H_2$  liefern. — Seither kam dieses Verfahren nur beim *p*-Dinitrodiazoamidobenzol in Anwendung. — *p*-Nitranilin (2 Mol.) wurde in einem möglichst kleinen Volumen starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und salpetrigsaures Natrium (1 Mol.) ihr langsam hinzugefügt. Die nach 12 bis 14 Stunden halb fest gewordene Masse ergab durch Filtriren, Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus heissem Alkohol gelbe Nadeln des *p*-Dinitrodiazoamidobenzols,  $(NO_2)C_6H_4-N_2-NH-C_6H_4(NO_2)$ . Dieses löst sich auch in Aceton und schwer in Chloroform sowie den Benzolkohlenwasserstoffen. Es schmilzt bei  $223^\circ$  unter Zersetzung. Kalte, alkoholische Alkalilaugen nehmen den Körper mit schön fuchsinrother Farbe auf, ebenso kochende, wässrige Alkalien. Beim Erkalten krystallisiren die Alkalisalze heraus. Das *Natriumsalz*,  $(NO_2)C_6H_4-N_2-NNa-C_6H_4(NO_2)$  (?), bildet schöne, stahlblaue Nadeln. Es ist nur in alkalischer Lösung, in dieser aber sehr beständig. Die obige Dinitroverbindung zersetzt kohlensaure Salze. Wird sie mit Eisessig gekocht, so verharzt sie unter Entwicklung von Stickstoff. Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) in geschlossenem Rohre auf  $100^\circ$  oder mit Wasser auf  $230^\circ$  giebt sie Stickstoff, *p*-Nitranilin und Harze, anscheinend aber kein Nitrophenol. Bei der Reduction des Körpers in der Hitze mit Natriumsulfhydrat in wässriger Flüssigkeit ging die Farbe aus Roth in Orange über und es fielen beim Erkalten röthlichbraune Nadeln aus. Dieses *Reductionsproduct*, das noch eingehender zu untersuchen ist, giebt bei völliger Reduction mit Zink und Essigsäure oder mit Zinn und

Salzsäure in alkoholischer Lösung nur p-Phenylendiamin. Jener oben als p-Dinitrodiazoamidobenzol bezeichnete Körper ist somit thatsächlich ein wahres Diazoamidoderivat. Die Substanz liefert durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° Stickstoff, salzsaures p-Nitranilin und p-Nitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°). Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--N}_2\text{--NH--C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) + \text{HCl} = (\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} + \text{N}_2 + (\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ . — Durch Lösen des p-Dinitrokörpers in Alkohol und der berechneten Menge Aetzkali, sowie 10 stündiges Kochen mit der theoretischen Menge Jodäthyl entstand *p-Dinitrodiazoäthylamidobenzol*,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--N}_2\text{--N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{--C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , welches als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Dasselbe erscheint aus Alkohol, der es schwer aufnimmt, in kleinen, gelben, unzersetzt bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln. Alkalien lösen das Aethylderivat nicht auf. Das Vermögen der Salzbildung von Seiten des Dinitrokörpers kommt also dem Wasserstoffatom der Gruppe  $\text{--N}_2\text{--NH--}$  zu. Eisessig, verdünnte Schwefelsäure u. s. w. zersetzen das Aethylderivat ebenso leicht wie die ursprüngliche Verbindung, auch hier ohne ein Nitrophenol entstehen zu lassen. Mit Salzsäure resultirten bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen unter Druck auf 100° p-Nitrochlorbenzol und Aethyl-p-nitranilin, gemäß der Gleichung  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--N}_2\text{--N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) + \text{HCl} = (\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} + \text{N}_2 + (\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Das *Aethyl-p-nitroanilin*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 95 bis 96°) giebt beim Versetzen seiner salzsauren Lösung mit Natriumnitrit einen weissen Niederschlag von *Aethyl-p-nitrophenylnitrosoamin*,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{--N}(\text{NO}, \text{C}_2\text{H}_5)$ . Letzteres krystallisirt aus Alkohol in grossen, strohgelben, bei 119,5° schmelzenden Nadeln. — Obige Spaltung des Aethylderivates des p-Dinitrodiazoamidobenzols spricht gegen die symmetrische Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{[--NC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{--NC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]$  des ersteren. — Beim Erhitzen des p-Dinitrodiazoamidobenzols mit geschmolzenem, freiem und salzsaurem p-Nitranilin, um ersteres in die isomere Amidoazoverbindung überzuführen, fand totale Zersetzung statt, unter

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 704 (*Mononitromonoäthylanilin*).

Entwicklung von Stickstoff und Bildung nicht krystallisirbarer Harze.

R. Meldola und F. W. Streatfield<sup>1)</sup> besprachen weiter<sup>2)</sup> die Structur der *Azo-* und *Diazo-derivate*. Das in der vorigen Abhandlung von Denselben beschriebene, bei 223° schmelzende *p-Dinitrodiazoamidobenzol* hatte Griefs<sup>3)</sup> unter dem Namen *α-Diazoamidonitrobenzol* bereits vor längerer Zeit beschrieben. — In der früheren Abhandlung hatten Dieselben bewiesen, daß das Wasserstoffatom der Gruppe  $N_2-NH$  in den *Diazoamidoverbindungen* leicht durch Alkyle ersetzt werden kann. Es war derart das Aethylderivat des *p-Dinitrodiazoamidobenzols*,  $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2-NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$ , dargestellt worden. Jetzt haben Dieselben analoge *Alkylderivate* von *gemischten, unsymmetrischen* Diazoamidokörpern dargestellt und ferner jene gemischten, unsymmetrischen Diazoamidokörper selbst und ihre Alkylderivate der Zersetzung durch Säuren unterworfen. — Wird *m-Nitroanilin* (1 Mol.) in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, in der Kälte mit salpetrigsaurem Natrium (1 Mol.) versetzt und die resultirende Lösung von *m-Mononitrodiazobenzolchlorid* in eine kalte verdünnte Auflösung von salzs. *p-Mononitroanilin* (1 Mol.) eingetragen, der hellgelbe Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, so resultirt ein *unsymmetrisches Dinitrodiazoamidobenzol*,  $(NO_2)C_6H_4N_2-NHC_6H_4(NO_2)$ , in gelben, bei 211° unter partieller Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der Körper gleicht in allen Eigenschaften dem *p-Dinitrodiazoamidobenzol*, ist aber etwas leichter als dieses in Alkohol löslich und hat schwächer sauren Charakter als letzteres, indem er in heissen Alkalilaugen schwerer löslich ist. Die letzteren Lösungen sind ferner weniger rein fuchsinroth, sondern mehr orange gefärbt. Bei vollständiger Reduction liefert der Körper *m-* und *p-Phenylen-diamin*. Bei zweistündigem Erhitzen des neuen Dinitrodiazoamidobenzols mit überschüssiger Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 100° resultirten *m-* und *p-Monochlornitrobenzol*, so-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3239. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>3)</sup> JB. f. 1862, 340 (Schmelzp. 224,5°).

wie m- und p-Nitroanilin neben einem dunklen Harze. Ein phenolartiger Körper trat auch hier nicht auf. Zur Darstellung des *Aethylderivates*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , des neuen Dinitrodiazoamidobenzols wurde das Kaliumsalz des letzteren in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodäthyl in der früher (a. a. O.) für die Aethylierung des p-Dinitrodiazoamidobenzols angegebenen Weise behandelt. Die Aethylierung erfolgt sehr leicht. Das Product (*Dinitrodiazoäthylamidobenzol*) erscheint aus Alkohol in kleinen, gelben, bei  $148^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Es gleicht in Aussehen und allgemeinen Charakteren seinem Isomeren (Schmelzp.  $192^\circ$ ). Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure auf  $100^\circ$  entstehen, neben einem Harze und Stickstoff, m- und p-Chlornitrobenzol, sowie Aethyl-m- und -p-Nitroanilin. — Als unter gleichen Verhältnissen die Diazotirungsproducte aus p-Nitroanilin einerseits und aus m-Mononitroanilin andererseits in Gegenwart von (1 Mol.) p- und m- resp. p-Nitroanilin der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Salzsäure unterworfen wurden, entstanden p-Nitrochlorbenzol und p-Nitroanilin einerseits, m-Nitrochlorbenzol und m- resp. p-Nitroanilin andererseits. Die Zersetzungsproducte waren also genau diejenigen der entsprechenden Diazoamidoverbindungen, welche letzteren sich somit zu Anfang der Reactionen gebildet zu haben scheinen. — Das m-Dinitrodiazoamidobenzol [Schmelzp.  $194^\circ$ , nach Griefs<sup>1)</sup>  $195,5^\circ$ ],  $(\text{NO}_2)_{[2]}\text{C}_6\text{H}_4_{[1]}\text{N}_2-\text{NH}_{[1]}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[2]}$ , hat viel schwächer sauren Charakter als seine beiden oben erwähnten Isomeren. Es löst sich nicht in heißen wässerigen Alkalien, dagegen in alkoholischen mit orangebrauner Farbe. Das Kaliumsalz erscheint beim Erkalten der Lösung in alkoholischer Kalilauge in braunen glänzenden Krystallen. Dieser Diazoamidokörper löst sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Essigsäure; beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  entstehen m-Nitrochlorbenzol und m-Nitroanilin. Phenolartige Producte scheinen auch hier nicht aufzutreten. Das in

<sup>1)</sup> JB. f. 1862, 340 ( $\beta$ -Diazoamidonitrobenzol).

üblicher Weise aus obigem Kaliumsalz mit Hülfe von Jodäthyl gewonnene *m*-Dinitrodiazoäthylamidobenzol,  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4_{[1]}\text{N}_2 - \text{N}_{[1]}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[3]}$ , krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weißgelben, bei  $119^\circ$  schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  mit concentrirter Salzsäure, am besten unter Druck, liefert dieses Aethylderivat Aethyl-*m*-nitroanilin (Schmelzp.  $59$  bis  $60^\circ$ )<sup>1)</sup> und *m*-Nitrochlorbenzol. — Wenn eine diazotirte Lösung von *p*-Nitroanilin mit einer verdünnten Auflösung von salzsaurem *m*-Nitroanilin vermischt wird, so fällt gleichfalls das obige unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol vom Schmelzp.  $211^\circ$  aus. — Wird *m*-Nitranilin (1 Mol.) in üblicher Weise diazotirt und die erhaltene Lösung von *m*-Nitrodiazobenzol mit der berechneten Menge Aethyl-*p*-nitroanilin in salzsaurer Lösung versetzt, so ergibt sich ein weiteres Dinitrodiazoäthylamidobenzol,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , als gelber voluminöser Niederschlag. Das neue Product krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelben, bei  $174$  bis  $175^\circ$  schmelzenden, in heißem Alkohol schwer löslichen Nadeln. Bei der Zersetzung des Körpers durch concentrirte Salzsäure entstehen Aethyl-*p*-nitroanilin und *m*-Nitrochlorbenzol. Das Product der vollständigen Reduction liefert bei der Oxydation eine intensive blaue Farbe. — Aus *p*-Mononitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-*p*-nitroanilin entsteht das früher<sup>2)</sup> beschriebene *p*-Dinitrodiazoäthylamidobenzol vom Schmelzpunkt  $192^\circ$ . — *p*-Mononitrodiazobenzol und Aethyl-*m*-nitroanilin liefern anscheinend ein Dinitroäthylamidoazobenzol,  $(\text{NO}_2)_{[4]}\text{C}_6\text{H}_4_{[1]}\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{[3]}\text{NH}_{[1]}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Der Körper löst sich schwer in Alkohol und erscheint daraus in orangeröthen, bei  $187^\circ$  schmelzenden Nadeln. Ein Dinitrodiazoäthylamidobenzol ließe sich aus *p*-Nitrodiazobenzol und Aethyl-*m*-nitroanilin in keiner Weise erhalten; dagegen war der obigen Amidoazoverbindung stets etwas *p*-Dinitrodiazoamidobenzol beigemischt. — *m*-Mononitrodiazobenzol und Aethyl-*m*-nitroanilin erzeugen zusammen das oben erwähnte *m*-Dinitrodiazoäthylamido-

<sup>1)</sup> Nölting u. Stricker, dieser JB. S. 813 (ein- und zweifach alkylierte *m*-Diamine). — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1000.

*benzol* vom Schmelzpunkt 119°. — Jenes bei 187° schmelzende *Dinitroäthylamidoazobenzol* giebt nach völliger Reduction beim Oxydiren eine violette Farbe. Es wird von Säuren leicht zersetzt. Die dabei auftretenden Producte sind noch zu untersuchen. — Dieselben haben die *Benzylderivate* der vorstehend besprochenen *Dinitrodiazoamidobenzole* dargestellt. Jene Derivate lassen sich leicht durch zwei- bis dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Kaliumsalze der Diazoamidokörper mit der berechneten Menge Benzylchlorid gewinnen. Dabei ist darauf zu achten, daß die alkoholische Lösung nicht zu verdünnt sei, weil sonst ein Theil der Benzylderivate zersetzt wird. — *p-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*,  $(\text{NO}_2)_{[4]}\text{C}_6\text{H}_4_{[1]}\text{N}_2\text{--N}_{[1]}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[4]}$ , ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in kleinen, gelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° resultiren *Benzyl-p-nitroanilin* und *p-Nitrochlorbenzol*. Ersteres,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[4]}\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)_{[1]}$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben, leicht in Alkohol löslichen und bei 142 bis 143° schmelzenden Platten. Es ist eine sehr schwache Base und giebt kein *Chloroplatinat*. Das *Chlorhydrat* bildet silberglänzende Blätter. Das *Nitrosoamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}(\text{NO})\text{C}_7\text{H}_7$ , stellt flache, strohgelbe, silberglänzende Nadeln vor, welche sich in kaltem Alkohol und Benzol leicht lösen und bei 107,5° schmelzen. — *m-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*,  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4_{[1]}\text{N}_2\text{--N}_{[1]}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[3]}$ , erscheint aus Alkohol in blafsgelben, leicht auch in Benzol löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Bei der Zersetzung mit Salzsäure in geschlossenem Rohre liefert es *m-Nitrochlorbenzol* und *Benzyl-m-nitroanilin*. Das letztere ist basischer als die entsprechende *p-Verbindung*. Das *Chlorhydrat* ergiebt sich durch Ausziehen des Reactionsproductes mit warmer Salzsäure und Erkaltenlassen in großen silberglänzenden Platten. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 107°, die stark elektrisch sind. Das *Nitrosoamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}(\text{NO})\text{C}_7\text{H}_7$ , wurde als ein nicht erstarrendes Oel erhalten. — Das *Ben-*

*xylderivat* des *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols* aus *m*-Nitrodiazobenzol und *p*-Nitranilin löst sich kaum in Alkohol, leicht in Benzol. Es bildet mikroskopische, gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln. Durch Zersetzung mit concentrirter Salzsäure liefert es Benzyl-*p*- und -*m*-nitroanilin neben *p*- und *m*-Nitrochlorbenzol. — Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen leiten Dieselben folgende Schlüsse ab. Die beiden angeführten Bildungsweisen des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols sprechen dafür, daß in einem Falle N<sub>2</sub> gegen NH ausgetauscht werde. Wahrscheinlich tritt die N<sub>2</sub>-Gruppe in die *p*-Stellung ein. Dies folgt aus der Thatsache, daß zwei isomere Aethylderivate des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols existiren. Das bei 174 bis 175° schmelzende Aethylderivat hat die Formel (NO<sub>2</sub>)<sub>[3]</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[1]N<sub>2</sub>—N<sub>[1]</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>[4]</sub>, Es leitet sich von dem noch unbekannten *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzol*, (NO<sub>2</sub>)<sub>[3]</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[1]N<sub>2</sub>—NH<sub>[1]</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>[4]</sub>; ab. Das isomere, bei 211° schmelzende *unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol*, dessen Aethylderivat bei 148° schmilzt, hat dagegen die Formel (NO<sub>2</sub>)<sub>[3]</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[1]NH—N<sub>2</sub>[1]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>[4]</sub>. Es folgt hieraus, daß bei der Combinirung von *m*-Mononitrodiazobenzol mit *p*-Mononitroanilin die N<sub>2</sub>-Gruppe mit der NH-Gruppe des *p*-Nitroanilinrestes den Platz vertauscht.

P. Griefs<sup>1)</sup> theilte „Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen“ mit. Zunächst berichtete Er über einige Umsetzungen des *Diazobenzolimids*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=[—N=N—], welches Er *Triazobenzol* zu nennen vorschlägt, und ähnlicher Verbindungen mit Mineralsäuren. Selbst sehr starke Salzsäure greift den Körper in der Kälte nicht an. Dagegen wird dieser durch Kochen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler nach und nach unter Stickstoffentwicklung völlig gelöst, wobei er in *o*- und *p*-Monochloranilin übergeführt wird. Nach Ansicht Desselben erfolgt diese Umwandlung des Diazobenzolimids in zwei Phasen, welche durch die beiden nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 313.



+ 2 Cl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> Cl NH<sub>2</sub> + HCl. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure reagirt das Diazobenzolimid schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit. Wird der Diazokörper hingegen mit etwa 5 Thln. einer mit 1 Vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so geht er unter Stickstoffentwicklung nach und nach vollständig in *p*-Monoamidophenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>[1]</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>[4]</sub>, über. Auch dieser Proceß verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen, nämlich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + O und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + O = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH, NH<sub>2</sub>). Dem Diazobenzolimid analog constituirte Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten gegen Säuren völlig dem ersteren. Das *m*-Diazobenzoësäureimid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)N<sub>3</sub>, welches Derselbe jetzt als *Triazobenzoësäure* bezeichnet, giebt beim Kochen mit Salzsäure in der oben beschriebenen Weise unter Stickstoffentwicklung zwei isomere *Monochloramidobenzoësäuren*, welche sich vermöge ihres ganz verschiedenen Verhaltens gegen Essigsäure und ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Zu diesem Zwecke verjagt man fast vollständig die überschüssige Salzsäure, löst das hinterbleibende Gemisch der Chlorhydrate in Wasser auf, filtrirt von einem ungelöst bleibenden braunen, amorphen Nebenproducte ab, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Essigsäure hinzu. Dadurch wird die eine Säure sofort fast vollständig niedergeschlagen, während die andere aus der eingengten Mutterlauge durch verdünnte Salzsäure sich abscheiden läßt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser werden die beiden Säuren in vollständig reinem Zustande erhalten. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Chloramidobenzoësäure krystallisirt in kleinen, weißen Nadeln, welche selbst kochendes Wasser nur schwer aufnimmt, während sie sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. Der Körper schmilzt bei 212° und läßt sich in höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Derselbe besitzt einen säuerlich bitteren Geschmack und ist nach der Ansicht von Griefs identisch mit der von Hübner und Biedermann<sup>1)</sup> aus *p*-Chlor-*m*-nitrobenzoësäure erhaltenen *p*-Mono-

<sup>1)</sup> Vgl. die JB. f. 1867, 410 citirte Abhandlung Derselben.

*chlor-m-amidobenzoësäure*,  $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_2_{[3]}, Cl_{[4]})$ . Die andere, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Chloramidobenzoësäure wird von heissem Wasser sehr leicht aufgenommen und erscheint daraus in wasserfreien, vier- bis sechseitigen, weissen Täfelchen oder Prismen vom Schmelzpunkt  $185^\circ$ . Sie verhält sich gegen Alkohol und Aether wie die vorige Säure. Ihre sauren Eigenschaften sind viel stärker ausgeprägt als diejenigen der letzteren. Die leichter lösliche Säure wird nämlich durch Essigsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Ihr Geschmack ist sauer. Sehr charakteristisch für diese Säure ist ihre Eigenschaft, sich bei längerem Erhitzen auf einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue, noch nicht näher untersuchte Substanz zu verwandeln. Die Constitution dieser seither noch nicht beschriebenen Chlor-m-amidobenzoësäure ist wahrscheinlich die folgende:  $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_2_{[3]}, Cl_{[2]})$ . — *o-Monochlor-m-amidobenzoësäure*. Die Bildung der beiden vorstehend besprochenen Chlor-m-amidobenzoësäuren erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen, gemäß den Gleichungen:  $C_6H_4(COOH)N_3 + 2HCl = C_6H_4(COOH)NH_2 + N_2 + Cl_2$  und  $C_6H_4(COOH)NH_2 + 2Cl = C_6H_3\equiv[-COOH, -NH_2, -Cl] + HCl$ . — Derselbe berichtete über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *aromatische Diamidoverbindungen*. Entgegen Seiner<sup>1)</sup> früheren Angabe lassen sich auch solche Diamidoverbindungen, welche die beiden Amidogruppen in der m-Stellung zu einander enthalten, ohne Schwierigkeit in Diazoverbindungen überführen. Man muß dabei nur darauf sehen, daß die salpetrige Säure stets in sehr grossem Ueberschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen der m-Diamidokörper zusammentrifft. Zur Darstellung von *m-Didiazobenzolverbindungen* (*Tetraazobenzolverbindungen*) stellt man eine etwa 2procentige Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin und eine Lösung von reinem Natriumnitrit vom specifischen Gewichte 1,1 dar. Letztere wird mit 1 Vol. verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,15 versetzt und in die Mischung unter starkem Umrühren so lange von der Phenylendiaminlösung eingegossen,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 818.

bis die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb zu werden beginnt. Das in der Lösung befindliche *salzsaure m-Tetraazobenzol*<sup>1)</sup> konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit noch nicht in festem Zustande erhalten werden. Jedoch liessen sich das Gold- und das Platindoppelsalz desselben darstellen. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Platinchlorid*,  $C_6H_4=[-N=NCl, -N=NCl].PtCl_4$  (*m-Tetraazobenzolchlorid-Platinchlorid*), scheidet sich aus der obigen Flüssigkeit auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, rundlichen, sehr kleinen Blättchen aus. Es löst sich fast nicht in kaltem Wasser und Alkohol, während es durch die heissen Flüssigkeiten unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Beim Erhitzen für sich in trockenem Zustande verpufft der Körper mit grosser Heftigkeit. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Goldchlorid* (*m-Tetraazobenzolchlorid-Goldchlorid*),  $C_6H_4=[-N=NCl, -N=NCl].2AuCl_3$ , wird analog dem vorigen Salze erhalten. Es ist ein explosiver, aus kleinen gelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Die m-Tetraazobenzolverbindungen gleichen in ihren Umsetzungserscheinungen sehr den einfachen Diazoverbindungen. So zersetzt sich das obige Platindoppelsalz beim Erhitzen mit trockener Soda ähnlich wie das Platinsalz des Diazobenzols, indem gemäfs der Gleichung  $C_6H_4=[-N=NCl, -N=NCl].PtCl_4 = C_6H_4Cl_2 + Pt + 2Cl_2 + 2N_2$  m-Dichlorbenzol sich bildet. Desgleichen stimmen die m-Tetraazobenzolverbindungen in ihrem Vermögen, mit Aminen und Phenolen Azoverbindungen zu erzeugen, mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen überein. So liefert jenes Platinsalz mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin eine schwarzbraune, neutrale, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, kaum krystallinische Substanz, welcher sehr wahrscheinlich die Formel  $C_6H_4=(-N=NC_6H_4NH_2)_2$  zukommt. Mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure liefert das Chloroplatinat des Tetrazobenzolchlorids einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen *Farbstoff* von der sehr wahrscheinlichen Formel  $C_6H_4=[-N=NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$ . Nach der angegebenen Methode lassen sich auch noch einige andere m-Diamidoverbin-

---

<sup>1)</sup> Der Körper wäre wohl richtiger als *m-Tetraazobenzoldichlorid* und seine Doppelsalze in entsprechender Weise zu bezeichnen! (B.).

dungen, wie das *m*-Diamidotoluol vom Schmelzpunkt  $99^{\circ}$  und das *m*-Diamidonitrophenol,  $C_6H_2(OH)(NH_2)_2(NO_2)$  <sup>1)</sup>, in entsprechende *Tetraazoverbindungen* überführen. Das *Platindoppelsalz* des aus letzterer Verbindung erhaltenen *m*-Tetraazonitrophenols krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, gelben, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen von der Formel  $(C_6H_2 \equiv [-NO_2, -N=NCl, -O-N=N-])_2 \cdot PtCl_4$ . — Zum Schluß macht Griefs noch einige Bemerkungen über die Diazotirung des *p*-Phenylendiamins <sup>2)</sup>. Wird diese nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, so entsteht, wie bereits früher <sup>2)</sup> angegeben wurde, vorwiegend *p*-Monoamidodiazobenzol, welchem jedoch nach Nietzki <sup>3)</sup> mehr oder weniger grofse Mengen *p*-Tetrazobenzol beigemischt sein können. Zur Reindarstellung des erstgenannten von diesen beiden Körpern führt man das Gemisch in die Golddoppelsalze über und zersetzt diese, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff. Dabei geht das *p*-Tetraazobenzol fast vollständig in flüchtige Producte über, während das *p*-Amidodiazobenzol in ein *Chlorhydrat* verwandelt wird. Letzteres hinterbleibt beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung in weissen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* des *p*-Amidodiazobenzols hat nicht die früher angegebene Formel  $C_6H_4 = [-NH_2 \cdot HCl, -N=NCl] \cdot 2 AuCl_3$ , sondern die einfachere  $C_6H_4 = [-NH_2 \cdot HCl, -N=NCl] \cdot AuCl_3$ . Wird *p*-Phenylendiamin in der oben angegebenen Weise diazotirt, so liefert es ausschließlic *p*-Tetraazobenzol. Das *Chloroplatinat* des letzteren ist ein explosiver, gelber, krystallinischer Niederschlag von der Formel  $C_6H_4 = [-N=NCl]_2 \cdot PtCl_4$ . Beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe völlig reines *p*-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ ). Analog dem Diazobenzol liefert auch das *p*-Tetrazobenzol ein *Perbromid*, welches rothgelbe krystallinische Körner bildet und beim Eintragen in wässeriges Ammoniak eine mit Wasserdampf leicht flüchtige, sehr explosive, betäubend riechende, neutrale Substanz erzeugt, die sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol löst und aus letzterem in schwach gelblichen, vier- bis sechsseitigen Tafeln

1) JB. f. 1870, 545. — 2) JB. f. 1884, 820. — 3) In der JB. f. 1884, 1874 citirten Abhandlung.

oder Prismen krystallisirt. Griefs hält den Körper für das dem Diazobenzolimid entsprechende *p*-*Didiazobenzolimid* (*Hexaazobenzol*),  $C_6H_4(N_3)_2$ .

O. Wallach <sup>1)</sup> lieferte weitere <sup>2)</sup> Beiträge zur Kenntniss der *Azo*- und *Diazoverbindungen*. — Dafs das von Demselben früher <sup>3)</sup> beschriebene, durch directe Acetylierung von *m*-Toluylendiamin erhaltene *Monoacet-m-toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159 bis 160° thatsächlich die Constitution  $C_6H_3(CH_3[1], NH_2[2], NHCOCH_3[4])$  hat, ergibt sich aus den folgenden Untersuchungen Maafsen's. Das bei 77,5° schmelzende *Nitrotoluidin* (*o*-*Mono*-*nitro-p-amidotoluol*),  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[2], NH_2[4])$  <sup>4)</sup>, liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die bei 144,5° schmelzende *Acetylverbindung*,  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[2], NHCOCH_3[4])$ , und diese bei richtig geleiteter Reduction das obige *Monoacet-m-toluylendiamin*. Diese Methode ist zur Darstellung des letzteren Körpers zu empfehlen. — Weiter wurde das *p-Mononitro-o-amidotoluol*,  $C_6H_3(CH_3[1], NH_2[2], NO_2[4])$ , acetyliert und durch Reduction des *Acetylderivates* das *Monoacetyl-m-toluylendiamin*,  $C_6H_3(CH_3[1], NHCOCH_3[2], NH_2[4])$ , dargestellt, welches bei 140° schmolz. — Aus beiden *Acet-m-toluylendiaminen* wurden gemischte *Diazoverbindungen* von neuem Typus bereitet, z. B. solche, in welchen die eine Diazogruppe mit einem Amin, die andere mit einem Phenol verbunden ist, von der Formel  $C_6H_3\equiv[-CH_3[1], -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[2], -N=NC_6H_4(OH)[4]]$  beispielsweise. Es wurden ferner *Nitroverbindungen* gewonnen, die sich durch eine Art von Stellungsisomerie von einander unterscheiden, welche seither bei *Azofarbstoffen* unbekannt war. Solche durch Stellungsisomerie sich von einander unterscheidende Verbindungen sind beispielsweise die folgenden:  $C_6H_3\equiv[-CH_3[1], -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[2], -NHCOCH_3[4]]$  und  $C_6H_3\equiv[-CH_3[1], -NHCOCH_3[2], -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[4]]$ . — Das bei 77,5° schmelzende, aus dem bei 71° schmelzenden Dinitrotoluol gewonnene *Nitrotoluidin* (*o-Mononitro-p-amidotoluol* <sup>5)</sup>) wurde

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 350. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 581. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 582; f. 1884, 1003. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — <sup>5)</sup> JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660.

etwa eine Stunde lang mit 1 Thl. Acetanhydrid gekocht, das Product in kaltes Wasser gegossen und das ausfallende, bald krystallinisch erstarrende Oel aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisirt. Das derart resultirende *Acetnitrotoluidin*,  $C_6H_3 \equiv (CH_3, NO_2, NHCOCH_3)$ , bildete gefiederte, gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt  $144,5^\circ$ . Limpricht und Cunerth<sup>1)</sup> hatten  $160^\circ$  angegeben. Durch Reduction des Acetnitrotoluidins (20 g) mit Eisen (20 g) und Essigsäure (50 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser) in der Hitze entsteht *p-Acet-m-toluyldiamin* vom Schmelzpunkt  $159^\circ$ . Dasselbe scheidet sich aus dem heißem Filtrate beim Erkalten aus und ist nach dem Absaugen und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein. Es bildet weiße Nadeln und liefert durch Erhitzen mit Eisessig eine bei  $221^\circ$  schmelzende *Diacetylverbindung*.<sup>\*</sup> Durch Diazotiren der *Monoacet*- und Erwärmen der resultirenden *Diazoverbindung* mit Wasser entsteht leicht das bei 224 bis  $225^\circ$  schmelzende Acetamidokresol<sup>2)</sup>. — Als das *p-Acet-m-toluyldiamin* (1 Mol.) mit Salzsäure (genau 2 Mol.) und wenig Wasser übergossen, in die eiskalt gehaltene Lösung langsam eine gleichfalls abgekühlte Auflösung von salpetrigsaurem Natrium (1 Mol.) eingetragen und die erhaltene gelbliche, klare Lösung der Diazoverbindung in eine durch Eis gekühlte Lösung von Dimethylanilin (2 Mol.) in nicht zu wenig Alkohol eingetragen wurde, erstarrte nach einiger Zeit das Ganze zu einem Krystallbrei. Ein Rest des entstandenen *p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilins*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -N=N-C_6H_4-N(CH_3)_{[2]}, -NHCOCH_3]_{[4]}$ , wird aus dem Filtrate durch Wasser ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol erscheint die Substanz in goldgelben, bei  $200^\circ$  schmelzenden Blättchen. Die mit Säuren entstehenden *Salze* lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. Aus einer Lösung des Azokörpers in Alkohol oder Benzol fällt trockenes Salzsäuregas das *Chlorhydrat*,  $C_{17}H_{20}N_4O \cdot HCl$ , in grünlich schimmernden Kryställchen. — Zur Eliminirung der Acetylgruppe kocht man die Verbindung etwa eine halbe Stunde mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1:4) am Rückflusskühler,

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 689; f. 1884, 1003.

verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und neutralisirt mit Ammoniak. Darauf wird sofort filtrirt, da sonst grünblaue Farbstoffe entstehen, die Base gepulvert und ausgewaschen, zu wiederholten Malen in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *p-Monoamidotoluol-o-azodimethylanilin*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[2], -NH_2[4]$ , bildet gelbe, dem Musivgold ähnelnde und bei  $145^\circ$  schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol lösen. Säuren erzeugen tiefrothe, durch viel Wasser zersetzbare *Salzlösungen*. — *Toluol-o-azodimethylanilin-p-azophenol*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[2], -N=NC_6H_4(OH)[4]$ , wird aus der vorigen Verbindung erhalten, indem man diese in Alkohol löst, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit in möglichst concentrirter Lösung hinzufügt, oder indem man die Base in einem Ueberschusse starker Salzsäure löst und ihr nach sehr gutem Kühlen 1 Mol. salpetrigsaures Natrium in Lösung zusetzt. Das durch Combinirung des Productes mit Phenol leicht entstehende Toluol-o-azodimethylanilin-p-azophenol löst sich mit röthlichgelber Farbe in warmen, verdünnten Alkalilaugen und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Es bildet in reinem Zustande röthlichgelbe, verfilzte, bei  $159$  bis  $160^\circ$  schmelzende Nadeln. In verdünnten Säuren ist dasselbe unlöslich. Aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen es leicht. — *Toluol-o-azodimethylanilin-p-azo- $\beta$ -naphthol*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2[2], -N=NC_{10}H_6(OH)[4]$ , erhält man analog dem vorigen Körper. Es ist in Chloroform schwer löslich. Nebenher entsteht in geringer Menge ein in Chloroform leichter lösliches *Product*, das nicht untersucht wurde. Der erstere Körper erscheint aus heissem Chloroform in rothen, bei etwa  $244^\circ$  schmelzenden Nadelchen, die nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit bordeauxrother in concentrirter Salzsäure löslich sind. — *p-Acetamidotoluol-o-azodiäthylanilin*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(C_2H_5)_2[2], -NHCOCH_3[4]$ , wird analog der entsprechenden, aus Dimethylanilin gewonnenen Verbindung erhalten. Der Kör-



per erscheint aus Alkohol in langen, glänzenden, röthlichbraunen, bei 159° schmelzenden Nadeln. Er löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, mit rother Farbe in Säuren. Die *Salze* werden durch viel Wasser zersetzt. — Um *o-Acet-m-toluyldiamin*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_1, -NHCOCH_3]_2, -NH_2]_4$ , zu erhalten, wurde das bei 107° schmelzende *o-Amido-p-nitrotoluol*,  $C_6H_3 \equiv [-NH_2]_1, -CH_3]_2, -NO_2]_5$  <sup>1)</sup>, eine Stunde mit Acetanhydrid gekocht und das entstehende, bei 150 bis 151° schmelzende *o-Acetamido-p-nitrotoluol* <sup>1)</sup> mit Eisen und Essigsäure reducirt. Zur Ausführung der letzteren Operation wird die Acetylverbindung (10 g) in Alkohol (20 ccm) gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser (100 ccm) Eisenpulver (10 g) eingetragen, zum Sieden erhitzt und ein Gemisch von Eisessig (24 ccm) mit Wasser (etwa 40 ccm) langsam hinzugefügt. Nach beendeter Reduction verjagt man den Alkohol, fällt aus dem Filtrat das Eisen durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium und dampft das neutrale oder schwach alkalische Filtrat auf etwa 100 ccm ein. Es krystallisiren alsdann Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 140° schmelzen und in Alkohol, Aether wie heissem Wasser löslich sind. Das aus dem *Chlorhydrate* mit Platinchlorid erhaltene, in gelben Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*,  $[C_6H_3(CH_3, NHCOCH_3, NH_2) \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , ist schwer löslich. Säuren spalten in der Wärme leicht die Acetylgruppe ab. Wird die Auflösung in kalten Säuren mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so entsteht eine *Diazoverbindung*, welche sich mit Aminen und Phenolen combiniren läßt. In dieser Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten. *o-Acetamidotoluol-p-azodimethylanilin*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_1, -NHCOCH_3]_2, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2]_4$ , bildet gelbrothe, bei 192° schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether lösen. Der Körper gleicht im allgemeinen Verhalten sehr dem p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilin. *o-Amidotoluol-p-azodimethylanilin*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_1, -NH_2]_2, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2]_4$ , wird aus dem vorigen Körper durch ein halbstündiges Kochen mit

<sup>1)</sup> Nölting und Collin, JB. f. 1884, 702.

10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), Zusatz von Wasser und Neutralisiren gewonnen. Man verfährt dabei wie bei der Darstellung der isomeren Verbindungen. Das *o*-Amidotoluol-*p*-azodimethylanilin löst sich sehr schwer in heissem Alkohol, leicht in Chloroform. Es erscheint in gelbrothen, bei 215° schmelzenden Nadeln. Der Körper läßt sich ziemlich leicht diazotiren und das *Diazoderivat* mit anderen Substanzen paaren. — Einige den vorstehend beschriebenen analoge Verbindungen stellte W. Brafs aus dem *Monoacet-m-phenylendiamin*, von Wallach und Schulze<sup>1)</sup> dar, und zwar nach den oben angegebenen Methoden. — *Acetamidobenzol-m-azodimethylanilin*,  $C_6H_4=[-NHCOCH_3]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2]_{[3]}$ , erscheint aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 184°. Das aus dieser Substanz durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak hervorgehende *Amidobenzol-m-azodimethylanilin*,  $C_6H_4=[-NH_2]_{[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_2]_{[3]}$ , bildet goldglänzende, bei 165 bis 166° schmelzende, in Alkohol lösliche Blättchen.

Derselbe<sup>2)</sup> berichtete über das Verhalten einiger *Diazo-* und *Diazoamidverbindungen*. — Einige der von *monoacetylierten Diaminen* abgeleiteten *Diazoderivate*<sup>3)</sup> zeigten in trockenem Zustande eine ziemlich grofse Beständigkeit. Die *Bromhydrate* lösten sich schwerer in Wasser und Alkohol, als man dies sonst bei analogen Salzen zu sehen gewohnt ist. Wird das (bei 159° schmelzende) *p-Acet-m-toluyldiamin*<sup>3)</sup> mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure übergossen und unter Kühlen durch Eis diazotirt, so scheidet sich die *Diazoverbindung*,  $C_6H_3=[-CH_3, -N=NBr, -NH(COCH_3)]$ , fast vollständig in gelben Blättchen aus. Als diese Substanz mit Acetanhydrid behandelt wurde, ergab sich der *Körper*,  $(CH_3)C_6H_3=[-OCOCH_3, -NHCOCH_3]$ . Mit Nitroäthan lieferte jener Diazokörper die *Verbindung*  $(CH_3)C_6H_3=[-N=NCH(CH_3)NO_2, -NHCOCH_3]$  mit saurem Charakter. — Derselbe stellte ferner durch Combination von *Aminen der Fettreihe* mit *Diazoverbindungen* weitere<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 584. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 235, 233. — <sup>3)</sup> Vgl. die vorstehende Abhandlung Desselben. — <sup>4)</sup> Siehe Baeyer und Jäger, JB. f. 1875, 695 f.

*Diazoamidoverbindungen* dar. Aus *diazotirtem Acettoluylendiamin* wurden mit *Diäthylamin* resp. *Piperidin* die *Verbindungen*  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{NHCOCH}_3]$  und  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10}), -\text{NHCOCH}_3]$  gewonnen. Weiter wurden dargestellt die Körper *Toluol-o-* und *p-diazopiperidid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{[1]}\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_{[2]}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{[1]}\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_{[4]}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[1]}\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_{[3]}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{[1]}, \text{NO}_2_{[4]}\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_{[2]}$  u. s. w. Namentlich die aus *secundären Aminen der Fettreihe* gewonnenen gemischten Diazoamidokörper zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser und oft durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Die Bildung dieser Producte kann daher zur Befreiung *tertiärer* von *primären* und *secundären Basen* und zur Charakterisirung der beiden letzteren dienen. Auch *Coniïn* und *Glyoxalin* vereinigen sich leicht mit Diazoverbindungen. — Eingehender wurden die mit Hülfe von Piperidin erhaltenen einschlägigen Verbindungen studirt. Als in eine Lösung von  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{NC}_5\text{H}_{10}, -\text{NHCOCH}_3]$  in absolutem Alkohol unter Abkühlen trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde, fiel rasch das krystallinische *Diazochlorid*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}, -\text{NHCOCH}_3]$ , aus, während salzsaures Piperidin gelöst blieb. Die Umsetzung war glatt nach der Gleichung  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{NC}_5\text{H}_{10}, -\text{NHCOCH}_3] + 2\text{HCl} = (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3=[-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}, -\text{NHCOCH}_3] + \text{NHC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{HCl}$  erfolgt. — Als Toluol-p-diazopiperidid (siehe oben) in trockenem Petroleumäther gelöst und trockene Salzsäure über- oder eingeleitet wurde, fiel ein weisses Gemisch einer sehr losen *Salzsäureverbindung* jenes Piperidids und von p-Diazotoluolchlorid aus. — Schon beim Auflösen der hierher gehörigen *Diazoamidoverbindungen* in kalten, wässerigen Säuren zerfallen jene in ihre Componenten. *Benzoldiazopiperidid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})$  <sup>1)</sup>, verhält sich in kalter salzsaurer Lösung genau wie Diazobenzolchlorid und giebt mit Platinchlorid sofort eine Fällung von Diazobenzolchloroplatinat. — Derselbe untersuchte ferner die Spaltungen der gemischten *Diazoamidokörper* durch kochende, concentrirte Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12,

<sup>1)</sup> Siehe Baeyer u. Jäger, JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

Brom- und Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gewicht 1,49 resp. 1,96). Die Reaction verlief ziemlich glatt nach der Gleichung  $R-N=N-NR + 2HCl = RCl + N_2 + NHR.HCl$  u. s. w. Es ergaben sich in dieser Weise mit Leichtigkeit *Mono-Chlor-, Brom- und Jodbenzol* aus dem Benzoldiazopiperidid, *Chlor-, Brom- und Jodtoluol* aus Toluoldiazopiperidid, *Chlor-, Brom- und Jodtoluidin* aus *Acetamidotoluoldiazopiperidid* u. s. w. Wallach hält dafür, daß diese Umsetzungen sich in manchen Fällen zur Darstellung von *Halogensubstitutionsproducten* eignen werden. Namentlich empfehlen sich in dieser Hinsicht die Paarungsproducte aus Diazosalzen und Piperidin. Werden die gemischten Diazoamidoverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, so entstehen wesentlich *Phenole*. Wird *Benzoldiazopiperidid* mit Ameisensäure erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction. — Die nachstehenden Untersuchungen wurden von O. Wallach und C. Stalars ausgeführt. Zur Darstellung von *Benzoldiazopiperidid*<sup>1)</sup> trägt man eine eiskalte, verdünnte, mit 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium diazotirte Auflösung von 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salzsäure langsam in eine verdünnte, wässrige Lösung von 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Aetzkali ein, indem man durch Einwerfen von Eis die Temperatur niedrig erhält. Leitet man in eine Lösung des (bei 43° schmelzenden) Benzoldiazopiperidids in Aether oder Petroleumäther trockenes Salzsäuregas ein, so fällt ein Gemenge von Diazobenzolchlorid und salzsaurem Piperidin aus, welches beim Uebergießen mit Alkalilauge wieder Benzoldiazopiperidid liefert. — *Toluol-p-diazopiperidid*,  $C_7H_7N=N-NC_5H_{10}$ , wird mit Hülfe von p-Toluidin genau analog dem Benzoldiazopiperidid gewonnen. Es erscheint aus Alkohol oder Aether in derben, bei 41° schmelzenden, farblosen Prismen, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und vor allen anderen in Petroleumäther lösen. Aus der Auflösung in Petroleumäther fällt trockenes Salzsäuregas ein Gemisch von p-Diazotoluolchlorid und salzsaurem Piperidin aus. Die Lösung des frisch bereiteten Niederschlages in wenig Wasser erstarrt unter Abscheidung von

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

Toluol-p-diazopiperidid. Aus einer salzsauren Lösung des Toluol-p-diazopiperidids schlägt Platinchlorid das Chloroplatinat,  $(C_7H_7N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , des p-Diazotoluolchlorids nieder. Wässerige, concentrirte Halogenwasserstoffsäuren reagiren auf Toluol-p-diazopiperidid wie auf das Benzoldiazopiperidid. Es wurden in dieser Weise dargestellt *p-Monochlor-*, *p-Monobrom-* und *p-Monojodtoluol*. Verdünnte Schwefelsäure erzeugte in der Wärme *p-Kresol*. — *Toluol-o-diazopiperidid* wurde aus diazotirtem o-Toluidin und Piperidin als ein in Wasser unlösliches Oel erhalten, welches die gleichen Reactionen giebt wie das entsprechende p-Derivat. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ergab sich *o-Monochlortoluol*. — Auch das aus dem bei  $77,5^\circ$  schmelzenden Nitrotoluidin <sup>1)</sup> dargestellte *o-Mononitrotoluol-p-diazopiperidid*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}N_{[4]}=N-NC_5H_{10}$ , ist ein Oel. Das aus dem bei  $107^\circ$  schmelzenden Nitrotoluidin <sup>2)</sup> erhaltene *p-Mononitrotoluol-o-diazopiperidid*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[4]}N_{[2]}=N-NC_5H_{10}$ , erscheint aus Alkohol in schönen, bei  $50$  bis  $51^\circ$  schmelzenden Krystallen. Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure lieferte der Körper leicht das bei  $77^\circ$  schmelzende *Monobromnitrotoluol*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Br)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$ . — Das aus m-Nitroanilin hervorgehende *Mononitrobenzol-m-diazopiperidid*,  $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}=N-NC_5H_{10}$ , ist ölförmig und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure *m-Monojodnitrobenzol* vom Schmelzpunkt  $37$  bis  $38^\circ$ . — *Benzoldiazoconiin* und *Toluol-p-diazoconiin* werden beim Vermischen der entsprechenden Diazoverbindungen mit Coniinlösungen als in Wasser unlösliche Oele erhalten. — *Acet-p-toluidin-o-diazobromid*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N=NBr)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ , wird gewonnen, indem man Acet-m-toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$  <sup>3)</sup>, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergießt und unter guter Abkühlung eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzufügt. Das ausfallende gelbe Product ist sehr beständig. Beim schnellen Erhitzen für sich explodirt es, während es beim Erhitzen in einer hochsiedenden indifferenten Flüssigkeit sich langsam zersetzt. So resultirte

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 660. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 661. — <sup>3)</sup> Wallach, dieser JB. S. 1010.

beim Erhitzen von 5 g des trockenen Diazobromids mit 20 g Acetanhydrid unter starker Stickstoffentwicklung das *Diacetamidokresol*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OCOCH_3)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ , vom Schmelzpunkt  $132,5^{\circ}$  <sup>1)</sup>. — Beim langsamen Eintragen von 1 Mol. Acet-*p*-toluidin-*o*-diazobromid in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol. Nitroäthan in 1 Mol. verdünntem Natriumalkoholat fällt *Acet-*p*-toluidin-*o*-diazonitroäthan*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-CH(CH_3)NO_2$ , als rother Niederschlag aus, der sich in Alkali mit rother Farbe leicht auflöst. Säuren fällen wieder eine rothe, kaum in Wasser, nicht in Petroleumäther lösliche Verbindung aus, die aus Aetheralkohol in schönen, rothen, bei  $143^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erscheint. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheint keine Zersetzung einzutreten. — *Acet-*p*-toluidin-*o*-diazodiäthylamid*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-N(C_2H_5)_2$ , wurde durch Eintragen von Acet-*p*-toluidin-*o*-diazobromid in eine kalte Diäthylaminlösung gewonnen. Es erscheint in farblosen, nadel- oder prismaförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$  und zeigt die größte Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit der nachfolgenden Substanz. — *Acet-*p*-toluidin-*o*-diazopiperidid*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N=N-NC_3H_{10})_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ , kann analog der vorigen Substanz dargestellt werden. Zweckmäßiger aber diazotirt man Acet-toluylendiamin in salzsaurer Lösung und trägt die Flüssigkeit in eine wässerige, durch Eis gekühlte Lösung eines Gemisches aus 1 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Piperidin ein, worauf das obige Product sofort ausfällt. Dasselbe löst sich leicht in warmem Alkohol und in Aether, schwer in Petroleumäther. Es schmilzt bei  $154^{\circ}$ . Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die gut gekühlte, alkoholische Lösung des Körpers fällt gelbes krystallinisches *Acet-*p*-toluidin-*o*-diazochlorid* aus und salzsaures Piperidin bleibt gelöst. Jenes Diazochlorid,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N_2Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ , ähnelt sehr dem oben erwähnten, entsprechenden Bromide. Ersteres ist aber in kaltem Wasser leichter löslich. Das trockene Chlorid ist ebenfalls sehr beständig

<sup>1)</sup> Nicht  $137$  bis  $138^{\circ}$ , wie Maafsen, JB. f. 1884, 1004, angegeben hatte.

und explodirt erst beim Erhitzen. Mit Piperidin erzeugt es sofort das Acet-p-toluidin-o-diazopiperidid. Das Acet-p-toluidin-o-diazochlorid zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol theilweise unter Bildung von Acetamidokresol. Beim Kochen des vorstehend besprochenen Diazopiperidids mit concentrirten wässerigen Halogenwasserstoffsäuren wird ersteres glatt gespalten. So erzeugte 25 procentige Salzsäure (3 Thle.) bei kurzem Erhitzen, bis kein Stickstoff mehr entwich, o-Chloracet-p-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$  (Schmelzpunkt  $105^\circ$ ), und o-Chlor-p-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$ . Bromwasserstoffsäure wirkt in ganz analoger Weise ein. Es entsteht Monobromtoluidin,  $C_7H_8BrN$ .

W. Städel und H. Bauer<sup>1)</sup> machten Mittheilung über vortheilhafte Darstellungsweisen für mehrere *Azoverbindungen*. — Um *Diazoamidobenzol* zu erhalten, löst man Anilin (50 Thle.) in concentrirter Schwefelsäure (15 Thln.) und Wasser (1500 Thln.), setzt bei  $27^\circ$  unter starkem Rühren allmählich eine Lösung von Natriumnitrit (18 Thln.) hinzu, indem man durch Einwerfen von Eisstückchen Sorge trägt, daß die Temperatur zwischen  $27$  bis  $30^\circ$  bleibt. Das Diazoamidobenzol scheidet sich innerhalb 30 Minuten fast vollständig ab, und zwar in einer Ausbeute von 97 bis 98 Proc. der theoretischen. — Die Darstellung von *Amidoazobenzol* gelingt sehr einfach in folgender Weise. Man löst obiges Diazoamidobenzol (1 Thl.) noch feucht in 2 bis 3 Thln. Anilin, setzt bei gewöhnlicher Temperatur etwa  $\frac{1}{10}$  Thl. salzsaures Anilin hinzu und erhitzt etwa eine Stunde auf höchstens  $40^\circ$ . Nach 24stündigem Stehen der Masse bei Lufttemperatur ist die Umlagerung vollendet. Man neutralisirt nun vorsichtig und unter Kühlen das freie Anilin mit Salzsäure, wobei das Amidoazobenzol in reinem Zustande abgeschieden wird. Man kann auch die sowohl dem freien Anilin als dem Amidoazobenzol entsprechende Menge starke Salzsäure resp. einen geringen Ueberschuß an letzterer rasch zusetzen und die heiß gewordene Flüssigkeit erkalten lassen. Dabei scheidet sich das Amidoazobenzol in

<sup>1)</sup> Ber. 18<sup>66</sup>, 1952.



schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. — Will man bei der Darstellung des Amidoazobenzols die vorherige Erzeugung von Diazoamidobenzol umgehen, so löst man 1 Mol. salzsaures Anilin in etwa 5 bis 6 Mol. Anilin, setzt bei 30 bis 40° eine concentrirte Lösung von etwas weniger als 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium hinzu, läßt etwa 1 bis 2 Stunden bei 40°, dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und fügt die dem freien Anilin und dem Amidoazobenzol entsprechende Menge starke Salzsäure hinzu, wobei die Temperatur 70° nicht übersteigen soll. Beim Erkalten scheidet sich dann reines *salzsaures Amidoazobenzol* fast in der berechneten Menge aus. — Nach ähnlichen Methoden wurden noch mehrere hier aufgeführte Azoverbindungen dargestellt. Um *m-Mononitrophenylazodimethylamidobenzol*,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , zu bereiten, mischt man 10 g Dimethylanilin, 11,3 g m-Nitranilin und 4,5 g concentrirte Schwefelsäure mit 600 bis 700 ccm Wasser und trägt bei 27° langsam eine Lösung von 7 g käuflichem Natriumnitrit in etwa 70 ccm Wasser ein. Der sich sofort abscheidende rothgelbe Körper wird nach 30 Minuten abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 21 g. Die Verbindung wird von keinem Lösungsmittel leicht, von Alkohol ziemlich schwer aufgenommen. Aus letzterem erscheint sie in schönen, rothen, glänzenden, bei 159 bis 160° schmelzenden Blättchen. Bei der Behandlung mit der für die totale Reduction berechneten Menge Schwefelammonium in warmer alkoholischer Flüssigkeit, bis zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelammonium, entstehen stets m-Nitroanilin (Schmelzpunkt 114°) und p-Amidodimethylanilin. Letzteres ergibt sich, neben m-Phenylendiamin, auch bei der Reduction mit Zink und Salzsäure. Die Reactionsflüssigkeit gab mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Chlorkalk oder am besten übermangansaurem Kalium einen schönen blauen *Farbstoff*, der Seide und Baumwolle direct färbt, und zwar fast so schön und echt wie Methylenblau. — *m-Monochlorphenylazodimethylamidobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_{[1]}\text{N}_{[3]}=\text{N}_{[4]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_{[1]}(\text{CH}_3)_2$ , wird analog der vorigen Verbindung aus m-Chloranilin und Dimethylanilin erhalten. Es krystallisirt in schönen, gelben, ziemlich leicht in

Alkohol löslichen und bei 98° schmelzenden Blättchen. — *m*-Mononitrophenylazo-*m*-chlordimethylamidobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[2]}=NC_6H_3ClN(CH_3)_2$ , wird nach demselben Verfahren aus *m*-Nitroanilin und *m*-Chlordimethylanilin gewonnen. Dasselbe erscheint aus Alkohol in rothgelben, bei 155 bis 156° schmelzenden Blättchen. Bei der Reduction mit Zink und Säure liefert es ein Basengemisch, welches bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium einen schönen blauen *Farbstoff* giebt.

J. Kanonnikoff's <sup>1)</sup> Untersuchungen über *Azoverbindungen* mit *gemischten* und *substituirt* Radicalen sind auch an anderer Stelle <sup>2)</sup> bekannt gegeben worden. Das Product (Schmelzpunkt 68°) aus *o*-Anisidin und *o*-Kresol <sup>1)</sup> liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls zwei dem Benzidin und Diphenylin entsprechende Derivate.

M. Lange <sup>3)</sup> erfand eine neue Synthese gemischter *Azofarbstoffe* aus *aromatischen Diaminen*. — Wird *Tetraazodiphenyl* <sup>4)</sup> (1 Mol.) mit Carbon- oder Sulfosäuren (1 Mol.) der aromatischen Amine oder Phenole in Gegenwart von Soda in Reaction gebracht, so entstehen ohne Farbstoffbildung <sup>5)</sup> beständige Substanzen. Die mit Hülfe von *Naphtionsäure*,  $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$  (*Naphtylaminmonosulfosäure*), in vorstehender Weise erhaltene Verbindung  $C_6H_4-N=N-SO_3-(NH_2)C_{10}H_5N=N-C_6H_4$ , welche das *Anhydrid* einer *Diazoazosulfosäure* ist, löst sich kaum in Wasser, Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Die feuchte Substanz verändert sich sehr langsam bei Abschlufs des Lichtes. Kochen mit Wasser führt sie in die entsprechende *Hydroxylverbindung* über, unter Austritt der Diazogruppe. Beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Beide so erhaltenen Producte sind *Farbstoffe*. — Wird die Diazoverbindung in eine alkalische Lösung eines Phenols, Amins oder einer Phenol- oder Aminsulfosäure eingetragen, so entstehen fast sofort *Disazofarbstoffe* von stark saurem Charakter. Mit Phenol verläuft die Umsetzung

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1067. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 250 (Corresp.) —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 1697. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 815. — <sup>5)</sup> Vgl. Böttiger, JB. f. 1884, 1879.

nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3(\text{NH}_2)\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$   
 $+ \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{OH}), \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$   
 $=\text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{Na}$ . — Eine Anzahl dieser *Farbstoffe*, welche  
 Baumwolle direct färben, stellt die Firma Ewer und Pick in  
 Berlin schon seit längerer Zeit dar. — Analog wie aus Tetrazo-  
 phenyl lassen sich aus allen *aromatischen Tetraazoverbindungen*,  
 welche die beiden Diazogruppen in p-Stellung zu einander, resp.  
 zur Bindestelle der beiden Benzolkerne enthalten, derartige *Diazo-*  
*azoanhydrosulfosäuren* gewinnen.

H. Cornelius und B. Homolka<sup>1)</sup> haben gefunden, daß  
 sich *Hydroazobenzol* leicht mit den *Aethern* der *Ketonsäuren*  
 [wie *Acetessigäther* und *Acetdicarbonsäure-Aethyläther*<sup>2)</sup>], sowie  
 mit *Aldehyden* zu schön krystallisirenden *Verbindungen* vereinigt.  
 Von Denselben wurden die mit Hülfe von Aldehyden ge-  
 wonnenen Körper näher untersucht, welche Sie *Hydroazoïne*  
 nennen. — Das *Benzhydroazoïn*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=[-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-]$ ,  
 wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Hydrazo-  
 benzol mit sehr wenig mehr als 1 Mol. Benzaldehyd auf 120 bis  
 150°, bis eine Probe beim Uebergießen mit Eiswasser sofort  
 erstarrt. Man destillirt den überschüssigen Benzaldehyd im Dampf-  
 strome ab, löst den Rückstand in heißem Alkohol und setzt in  
 der Hitze so viel Wasser hinzu, daß eben eine schwache Trübung  
 entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das Benzhydroazoïn  
 in schönen, bräunlichgelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln  
 vom Schmelzpunkt 55° aus. Der Körper entsteht aus je 1 Mol.  
 Benzaldehyd und Hydroazobenzol durch Austritt von 1 Mol.  
 Wasser. — Von weiteren Hydroazoïnen wurden die folgenden  
 dargestellt. — *o-Mononitrobenzhydroazoïn* bildet prachtvolle, gelb-  
 rothe, bei 66° schmelzende Tafeln. — *m-Methylbenzhydroazoïn*  
 stellt rothgelbe, bei 64° schmelzende Nadeln vor. — *o-Oxybenz-*  
*hydroazoïn* bildet gelbbraune, bei 58° schmelzende Täfelchen,  
*o-Mononitrozimmthydroazoïn* hellgelbe, bei 69° schmelzende Kry-  
 stalle, *Furfurhydroazoïn* prachtvolle, bei 59° schmelzende Nadeln.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2239. — <sup>2)</sup> Vgl. H. v. Perger, diesen JB. S. 1036.

J. V. Janovsky<sup>1)</sup> veröffentlichte über *Nitroazokörper* und *Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols*. — Das  $\beta$ -*Trinitroazobenzol*<sup>2)</sup> (corrigirter Schmelzpunkt 185°) und das bei 165° (corrigirt), nicht bei 170°, wie früher<sup>2)</sup> irrthümlich angegeben wurde, schmelzende  $\alpha$ -*Trinitroazobenzol* (beide aus Di-p-dinitroazobenzol) lösen sich in Alkohol und Aether schwer, in Aceton leicht. Das  $\alpha$ -Derivat ist leichter in heißem Alkohol löslich als das  $\beta$ -Derivat. Beide Körper geben in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Natriumhydrat und wässrigem Schwefelammonium die für die Nitroverbindungen des Azobenzols charakteristische Blaufärbung<sup>3)</sup>. — Läßt man rauchende Salpetersäure auf *p-Mononitroazobenzol*<sup>4)</sup> einwirken, so entstehen zwei, durch heißen Alkohol oder Aceton von einander trennbare Nitroderivate. Das leichter lösliche ist mit dem bei 114,3° (corrigirt) schmelzenden *Trinitroazobenzol* von Petriew<sup>5)</sup> identisch. Da es beim Reduciren p-Phenylendiamin neben einem noch zu untersuchenden *Triamidobenzol* ergibt, so hat es die Constitution  $(\text{NO}_2)_{[4]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_{[1]}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NO})_2$ . Dieses Trinitroderivat liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium und Natronlauge eine charakteristische olivengrüne Färbung, die später in Olivenbraun übergeht. Das in Alkohol und Aceton schwerer lösliche zweite Trinitroderivat bildet sich in viel geringerer Menge als das vorige. Es ist schwefelgelb und erscheint aus Eisessig und heißem Aceton in brillantglänzenden, rhombischen, bei 176° (corrigirt) schmelzenden Tafeln mit den Combinationen  $\bar{P}\infty, \infty\check{P}\infty, P, \infty P$  und  $\infty\check{P}\infty$ . Der Körper ergibt in alkoholischer Lösung mit Natriumhydrat und Ammoniumhydrosulfid eine olivengrüne, dann eine braungelbe Färbung. Er erwies sich als identisch mit dem einen ( $\alpha$ -) der durch Nitrirung des Di-m-dinitroazobenzols<sup>6)</sup> erhaltenen *Trinitroazobenzole*<sup>7)</sup>. Er hat die Constitution  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{[3]}(\text{NO}_2)_{[4]}$  — *Di-m-p-trinitroazobenzol*. Das bei 112° und das bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 124; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1062. — <sup>3)</sup> Dasselbst S. 1063. — <sup>4)</sup> Dasselbst S. 1060. — <sup>5)</sup> JB. f. 1870, 778. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1061. — <sup>7)</sup> Dasselbst S. 1065.

geben bei reservirter Reduction intensiv gelbe *Triamidoazobenzole*.—*Di-m-dinitroazobenzol*<sup>1)</sup> liefert mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,51 zwei Nitroderivate<sup>2)</sup>, die man am besten durch heisses Aceton von einander trennt. Das schwerer lösliche stellt das soeben erwähnte, bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol,  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{[3]}(\text{NO}_2)_{[4]}$ , vor. Das zweite, in Aceton oder Eisessig leicht lösliche Product ( $\beta$ -)<sup>2)</sup>, — ebenfalls ein *Trinitroazobenzol* — bildet orangegelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 126,8° (corrigirt) schmelzende Prismen. Mit Ammoniumhydrosulfid und Alkali giebt dieser Körper eine grünblaue Färbung, die leicht in Braungrün übergeht. Mit Aceton und Natronlauge entsteht eine violette Färbung. Die Constitution dieses Trinitroazobenzols ist  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{[2 \text{ od. } 5 \text{ od. } 6]}(\text{NO}_2)_{[3]}$ . Wird in eine Lösung von Azobenzol in überschüssigem Eisessig bei 40 bis 50° etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,52 eingetragen, so erfolgt eine stürmische Reaction und es scheidet sich ein neues (*o*-)-*Mono-nitroazobenzol* in rothen Nadeln aus. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 130° (corrigirt), von welchen sich 0,380 Thle. in 100 Thln. Alkohol und 4,411 Thle. in 100 Thln. Aceton lösen. Auch Aether nimmt es leicht auf. Die heisse alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge olivengrün. Die alkalisch gemachte wässrige Lösung wird durch Ammoniumsulfhydrat chromgrün gefärbt. Die Farbe geht später durch Olivengrün in Rothgelb über. Das bei partieller Reduction dieses Körpers entstehende *Amidoazobenzol* ist weniger intensiv gelb als p-Amidoazobenzol. Sein *Chlorhydrat* stellt rubinrothe Prismen vor mit azurblauem Metallglanz. Bei völliger Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehen Anilin und o-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 101 bis 103°). Das neue Nitroazobenzol hat also die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}_{[1]}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[2]}$ . Mit concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,51) giebt dasselbe ein in seideglänzenden, langen, gelben Nadeln krystallisirendes *Nitroproduct* (*Nitroazooxybenzol*?)

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1061. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 1065.

vom Schmelzpunkt  $157^{\circ}$ , das sich in warmem Alkohol und Aceton löst. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht eine blaue, bald rothviolett werdende Lösung. Verdünntere Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,4) liefert mit *o*-Mononitroazobenzol ein *asymmetrisches Dinitroazobenzol*. Wird *o*-Nitroazobenzol mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,3 behandelt und ihr nachher solche vom specifischen Gewicht 1,51 hinzugefügt, bis Alles gelöst ist, so fällt nach einigen Stunden das asymmetrische Dinitroazobenzol in langen, orangerothern, bei  $214^{\circ}$  (corrigirt) schmelzenden Nadeln aus, die sich aus siedendem Aceton in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln abscheiden. Heißer Alkohol löst sie nur schwer. Alkoholische Natronlauge färbt das Product blaugrün, in Gegenwart von Ammoniumhydrosulfid blau. Die Farbe geht in letzterem Falle allmählich in Violettblau über. Das aus diesem asymmetrischen Dinitroazobenzol hervorgehende *Diamidoazobenzol* unterscheidet sich wesentlich von dem aus Di-*p*-dinitroazobenzol<sup>1)</sup> entstehenden. Bei völliger Reduction des asymmetrischen Dinitroazobenzols mit Zinn und Salzsäure bilden sich zwei Chlorhydrate. Das in concentrirter Salzsäure schwerer lösliche der letzteren ist salzsaures *p*-Phenylendiamin. Das andere war wahrscheinlich *o*-Phenylendiaminchlorhydrat. Dem Dinitroazobenzol käme demnach die Formel  $(\text{NO}_2)_{[4]} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N}_{[1]} = \text{N}_{[1]} \text{C}_6 \text{H}_4 (\text{NO}_2)_{[2]}$  zu, eines *o-p*-Dinitroazobenzols. Die Lösung des Dinitrokörpers in Aceton wird auf Zusatz von Natriumhydrat rothviolett. Die Farbe geht nach und nach in Bordeauxroth über. — Ein gleichfalls *asymmetrisches Dinitroazobenzol* hat Janovsky als Nebenproduct bei der Nitrirung<sup>2)</sup> der Azobenzol-*p*-monosulfosäure erhalten. Beim Verdampfen der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein in Wasser nicht, in heißem Alkohol leicht und in Aceton noch leichter lösliches Harz aus. Die Menge des Harzes vermehrt sich mit der Dauer des Eindampfens. Es entsteht wahrscheinlich durch Verdrängung der Sulfogruppe und darauf folgende Nitrirung im zweiten Kerne. Durch Umkrystallisiren des Harzes aus siedendem Aceton resultirt

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1061. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 598.

das neue asymmetrische Dinitroazobenzol in schönen, orange-rothen bei  $211^{\circ}$  (corrigirt) schmelzenden Blättern. Der Körper giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin und eine noch näher zu untersuchende Base. Dieses Dinitroazobenzol hat wahrscheinlich die Constitution  $(\text{NO}_2)_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[4]}$ . Es giebt mit einer alkalischen Lösung von Ammoniumsulfhydrat eine dauernd blaue Lösung. — Das *Di-p-dinitroazobenzol* und die zwei hier besprochenen asymmetrischen Dinitroazobenzole zeigen in der Kälte gegen Ammoniumhydro-sulfid und Natronlauge ein verschiedenes Verhalten. Das erstere Product giebt schon mit einigen Tropfen der Reagentien eine Blaufärbung, während die beiden anderen einen grossen Ueberschuss der Reagentien erfordern. Alkoholische Natronlauge greift das bei  $211^{\circ}$  (corrigirt) schmelzende *m-p-Dinitroazobenzol* nicht an. Die Lösung in Aceton wird durch Alkalien violettroth gefärbt. — Wird Azobenzol in der Hitze nitriert, so entsteht ein weiteres *Dinitroazobenzol*, welches in seideglänzenden, asbestähnlichen, blass schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $185^{\circ}$  (corrigirt) krystallisirt. Der Körper löst sich leicht in Aceton, schwer in Alkohol. Mit Ammoniumsulfhydrat und Natriumhydrat giebt er eine Blaufärbung, welche rasch in Braun übergeht. — Zum Schlusse dieses Theiles der Abhandlung giebt Janovsky eine Zusammenstellung aller bisher durch directe Nitrirung des *Azobenzols* erhaltenen *Nitrokörper*. Aus derselben ist Folgendes nachzutragen. Das *Mono-p-nitroazobenzol*<sup>1)</sup> schmilzt bei  $140,3^{\circ}$  (corrigirt). Das *Di-p-dinitroazobenzol*<sup>2)</sup> giebt mit Ammoniumsulfhydrat und Natriumhydrat eine Blaufärbung, die bei längerem Stehen in Purpurfarbe übergeht. *Di-m-dinitroazobenzol*<sup>2)</sup> giebt bei gleicher Behandlung eine blauviolette Farbe. — Der-selbe hat durch Versetzen einer Lösung von Azobenzol (1 Thl.) in Eisessig mit Brom (1 Thl.) und acht- bis zehntägiges Stehen-lassen, besser durch kurzes Erwärmen im Wasserbade, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zwei *Monobromazobenzole* erhalten. Das leichter lösliche bildete goldgelbe,

1) JB. f. 1885, 1060. — 2) Daselbst S. 1061.



brillantglänzende, flache, rhombische, bei  $85^{\circ}$  (uncorr.) schmelzende Nadeln. Das schwer lösliche zweite Product erscheint aus heissem Alkohol in sattgelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $187^{\circ}$ . Lässt man das Brom einwirken, bis die braunrothe Farbe der Lösung verschwunden ist, so entsteht ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes *Bromhydroazobenzol*.

J. V. Janovsky und L. Erb<sup>1)</sup> machten Mittheilungen zur Kenntniss der directen *Brom-* und *Nitrosubstitutionsproducte* der *Azokörper*. — Nach Eintragen der berechneten Menge Brom in eine mässig erwärmte Lösung von *Azobenzol* in Eisessig und weiterem Erwärmen fällt beim Abkühlen ein Gemisch von Bromiden aus. Wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so entstanden leicht Hydrazobenzole und substituirte Benzidine. Wenn man die erwähnten Bromide mit Wasser fällt und mit Alkohol behandelt, so hinterbleibt *Monobromazobenzol*,  $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_4Br_{[2]}$ <sup>2)</sup>, das aus heissem Alkohol in goldglänzenden, bei  $187^{\circ}$  (corr.) schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure geht schwer vor sich und liefert Anilin neben o-Amidobrombenzol (o-Bromanilin) vom Schmelzpunkt 29 bis  $30^{\circ}$ . Die alkoholischen Mutterlaugen vom o-Monobromazobenzol enthalten neben diesem Körper noch zwei Bromide, von denen nur das eine schon früher<sup>2)</sup> erhalten worden war. Zur Trennung der beiden Bromide von einander unterwirft man dieselben der fractionirten Krystallisation aus Weingeist von 80 bis 82 Proc. Das in letzterem schwerer lösliche Product ist *p-Monobromazobenzol*,  $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}$ , das leichter lösliche *m-Monobromazobenzol*,  $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_4Br_{[3]}$ . Das bei  $85^{\circ}$  schmelzende p-Derivat erscheint aus Alkohol, Aceton und Aether in brilliantglänzenden, goldgelben Nadeln. Es liefert leicht ein *Hydroazobrombenzol*, das weisse, brilliantglänzende Nadeln bildet. Bei völliger Reduction entstehen Anilin und p-Bromanilin (Schmelzpunkt  $63^{\circ}$ ). Die Ausbeute an p-Bromazobenzol ist stets bedeutend gröfser als diejenige an o-Bromazobenzol, namentlich

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2155. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung von Janovsky.

wenn die Lösung in Eisessig bei der Einwirkung des Broms concentrirt war. Aus der Mutterlauge vom p-Bromazobenzol scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das m-Monobromazobenzol in orangegelben, grossen, bei 53 bis 55° schmelzenden Blättchen ab. Dasselbe ist leicht löslich und kann unzersetzt verflüchtigt werden. Bei völliger Reduction giebt diese Verbindung Anilin und m-Bromanilin (Schmelzpunkt etwa 17°). — Für *Nitroazoverbindungen* ist das Verhalten bei der theilweisen Reduction mit Ammoniumsulfhydrat in warmer, alkalischer, weingeistiger Lösung charakteristisch. Dabei geben alle Nitroazokörper blaue, grüne oder violette Färbungen. Diese Färbungen scheinen von der Constitution der angewandten Nitroazoverbindungen abzuhängen. *o-Mononitroazobenzol*<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 127°) giebt in alkoholischer, mit wässriger Natronlauge versetzter Lösung beim Erwärmen mit Ammoniumhydrosulfid eine grüne, *p-Mononitroazobenzol*<sup>2)</sup> eine beständige schön blaue Färbung. Das bei 112° schmelzende *Trinitroazobenzol* von Petriew<sup>3)</sup>,  $(\text{NO}_2)_{[4]} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3=[-\text{NO}_2]_{[2]}, -\text{NO}_2]_{[3 \text{ od. } 5]}$ <sup>1)</sup>, lieferte bei derselben Reaction eine grüne Färbung, *o-Di-m-nitroazobenzol* ebenso. Eine weitere charakteristische Reaction der Nitroazokörper ist die folgende. Beim Versetzen der Lösungen in Aceton mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge entstehen schöne, violette oder rothbraune Färbungen. Auch *Dinitrobenzole* geben diese Reaction, wahrscheinlich unter Bildung von complicirten *Chinolinderivaten*. — Die oben erwähnte Blau- oder Grünfärbung der alkoholischen Lösungen von Nitroazokörpern mit Natronlauge und Ammoniumsulfhydrat ist auf die Bildung von Nitrolsäuren zurückzuführen. — Das aus dem o-Nitroazobenzol durch theilweise Reduction hervorgehende *o-Monoamidoazobenzol* gleicht sehr dem gewöhnlichen p-Amidoazobenzol, ist aber in Petroleumäther fast unlöslich. Die *Salze* des ersteren sind heller roth, leichter löslich und anders krystallisirt als die Salze des letzteren.

---

<sup>1)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung (Janovsky). — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1060. — <sup>3)</sup> JB. f. 1870, 778.

R. J. Friswell und A. G. Green<sup>1)</sup> erörterten die Constitution des *Diazoamidobenzols* (*Diazobenzolanilids*<sup>2)</sup>). Daß letzteres die Formel  $C_6H_5-N_2-NHC_6H_5$  hat, beweist der Umstand, daß sich sehr leicht das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Alkoholradicale ersetzen läßt, unter Bildung von Verbindungen,  $C_6H_5N_2-NRC_6H_5$ , die alle Eigenschaften des ursprünglichen Diazoamidobenzols aufweisen und bei der Zersetzung durch überschüssige Säure ein Diazobenzolsalz und ein alkylirtes Anilin,  $C_6H_5NHR$ , liefern. Von den möglichen beiden Formeln  $C_6H_5-N(\equiv N)-NHC_6H_5$  und  $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$  für das Diazoamidobenzol erachten Dieselben die letztere als die wahrscheinlichere, weil der Körper durch alkalische Reductionsmittel kaum angegriffen wird. — *Diazobenzolmethylanilid* (*Methyldiazoamidobenzol*),  $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5$ , wird erhalten, indem man in eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) eine heiße Lösung von Diazoamidobenzol (200 g) in absolutem Alkohol (500 ccm) einträgt und nach fast vollständigem Erkalten Methyljodid (170 g) hinzufügt. Es tritt sofort eine energische Reaction ein. Nach Verlauf derselben erhitzt man noch eine bis zwei Stunden lang, destillirt die Hälfte des Alkohols ab, fällt mit Wasser und trocknet das Oel über Chlorcalcium. Der Körper läßt sich nicht zum Erstarren bringen. Er ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig. Ueberschüssige kalte Salzsäure spaltet ihn in Monomethylanilin und Diazobenzol. In der Hitze entsteht aus letzterem Phenol. Jene Spaltung erfolgt gemäß der Gleichung  $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NHCH_3$ . — Um *Diazobenzolbenzylanilid* (*Benzyldiazoamidobenzol*),  $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5$ , darzustellen, versetzt man eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) mit einer heißen Auflösung von Diazoamidobenzol (200 g) in Alkohol (500 ccm) und erhitzt das Gemisch eine bis zwei Stunden mit Benzylchlorid (140 g). Das durch Wasser ausgefällte Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten und wird durch einmaliges Krystallisiren aus Al-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2034; Chem. Soc. J. 49, 746. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1048.

kohol rein gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton bildet es schöne, gelbe, bei 81° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die sich sehr leicht in Aceton, mäßig in Alkohol, nicht in Wasser lösen und beim Erhitzen explodiren. Ueberschüssige Salzsäure spaltet es in gelinder Wärme in Benzylanilin und Diazobenzol, gemäß der Gleichung  $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NH(C_7H_7)$ .

N. Moltchanowsky<sup>1)</sup> studirte die Einwirkung von Ozon auf *Azobenzol*. Es gelang Ihm, im Gegensatze zu den Angaben Saarbach's<sup>2)</sup>, nicht, durch längeres Einleiten von Ozon bei 70° in mit sehr schwacher Natronlauge überschichtetes, geschmolzenes Azobenzol auch nur Spuren von *Mononitrobenzol* zu erhalten.

E. Mentha und K. Heumann<sup>3)</sup> untersuchten von Neuem<sup>4)</sup> Derivate des p-Monochlorazobenzols,  $C_6H_5N=NC_6H_4Cl$ . Als letzteres in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und wenig Schwefelsäure in der Kälte behandelt wurde, ergab sich ein weißes, in Wasser fast unlösliches Zinndoppelsalz. Durch Verjagen des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des alkalisch gemachten Filtrates mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren resultirte eine gelbe, ölige Base. Das *Chlorhydrat*,  $(NH_2)C_6H_4-C_6H_5(Cl, NH_2) \cdot 2HCl$ , der letzteren bildete weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die aus diesem Salze mit Ammoniak als hellgelbes, amorphes Pulver gefällte Base (*Monochlordiamidodiphenyl*) verharzt beim Filtriren mehr oder weniger. Sie war nicht krystallisirt zu erhalten. Auch das *Platindoppelsalz*, welches sich in Krystallen ausscheidet, veränderte sich leicht. Anilin und p-Chloranilin entstanden nicht neben obiger Base. — Wenn p-Monochlorazobenzol mit 15 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure behandelt wird, so entsteht p-Monochlornitroazobenzol,  $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4Cl$ <sup>4)</sup>. Dieses wurde nach dem Fällen durch Wasser aus

<sup>1)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 876. — <sup>2)</sup> Ber. (Ausz.) 1882, 383. (In den JB. nicht übergegangen.) — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2970. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1032.

Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Es bildete feine, blafs-gelbe, bei 132,5° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und heifsem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether lösten. Bei der Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure resultirten p-Chloranilin (Schmelzpunkt 70 bis 71°) und p-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 140°). Hiernach kommt dem p-Mononitrochlorazobenzol die Constitution  $(\text{NO}_2)_{[4]} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}_{[1]}=\text{N}_{[1]} \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl}_{[4]}$  zu. — Erhitzt man p-Monochlorazobenzol (4 g) mit 10 procentiger, rauchender Schwefelsäure (90 g) kurze Zeit auf 60 bis 70°, bis sich eine Probe des Productes klar in Wasser löst, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus letzterem mehrmals um, so ergibt sich *p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$  <sup>1)</sup>, in schönen, braunen, bei 148° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln. Diese Säure zersetzt die Chloride und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Bei der Reduction der Sulfosäure mit Zinnchlorür entstanden Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) und p-Chloranilin. Der p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure kommt somit die Constitution  $(\text{SO}_3\text{H})_{[4]} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}_{[1]}=\text{N}_{[1]} \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl}_{[4]}$  zu. Das ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol lösliche *Natriumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_3\text{Na})$ , erscheint aus heifsem Wasser in grofsen, orangegelben, perlmutterglänzenden Blättchen oder kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{ClSO}_3)_2\text{Ba}$ , krystallisirt aus heifsem Wasser in fleischfarbigen, wasserfreien, glänzenden Nadeln. Die *Salze* mit Kalium, Magnesium, Calcium, Silber, Eisen und Chrom bilden weifse bis dunkelgelbe Nadeln. Das Kupfersalz krystallisirt in schönen, grünen Blättchen. Diese sämtlichen Salze lösen sich sehr schwer in Wasser. — Aus dem bei 120° getrockneten Natriumsalze der Sulfosäure ergab sich durch Erhitzen mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur das *p-Monochlorazobenzolsulfochlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_2\text{Cl})$ . Zur Isolirung des letzteren wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Aus letzterem krystallisirte die Verbindung

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1032.

in schönen, glänzenden, rothen, bei 130° schmelzenden Prismen, welche sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösen. Beim Kochen mit Wasser wird die Sulfosäure zurückgebildet. — Trocken, überschüssiges Ammoniakgas scheidet aus der rothen, ätherischen Lösung des Sulfochlorids allmählich das *p-Monochlorazobenzolsulfoamid*,  $C_{12}H_9N_2Cl(SO_2NH_2)$ , in gelbbraunen Kryställchen ab. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet gelbbraune, bei 211° schmelzende Prismen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und kaltem, leichter in heissem Alkohol.

Dieselben<sup>1)</sup> machten ferner Mittheilungen über *p-Monochlorazo-* und *-hydroazobenzol*, sowie über das Verhalten des letzteren gegen Säuren. — Zur Darstellung des ersteren wurde salzsaures p-Amidoazobenzol (100 g) in concentrirter Salzsäure (220 ccm) und Wasser (2000 ccm) vertheilt, unter Abkühlen allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit (20 g) hinzugefügt, nach einigem Stehenlassen das Filtrat in eine siedende Lösung von Kupferchlorür (40 g) in concentrirter Salzsäure (360 ccm) langsam einfließen lassen, einige Zeit weiter gekocht und filtrirt. Den schwarzen Niederschlag behandelt man zunächst mit starker Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, zieht ihn mit heissem Alkohol aus und behandelt die Lösung wiederholt mit Thierkohle. Die aus derselben auskrystallisirenden gelbbraunen, schön diamantglänzenden Blättchen von p-Monochlorazobenzol,  $C_6H_5N=NC_6H_4Cl$ , schmolzen bei 88 bis 89° und ließen sich sublimiren. Der Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in kaltem, ferner leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in warmer, concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnten Säuren und in Alkalien. Beim gelinden Erwärmen des Körpers mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine bei 148° schmelzende *Monosulfosäure*<sup>2)</sup>, deren *Salze* schön krystallisiren. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein bei 132,5° schmelzendes, hellgelbe Nadelchen vorstellendes *Nitroderivat*<sup>3)</sup>. Wird *p-Diazoazobenzolchlorid* mit einer auf — 8° abgekühlten, salz-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1686. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1031. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1030.

sauren Kupferchlorürlösung versetzt, so entsteht, ohne Entweichen von Stickstoff, ein brauner, kupferhaltiger Niederschlag. Dieser erleidet, nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser, schon beim Liegen über Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abscheidung von p-Monochlorazobenzol. — Zur Ueberführung in *Monochlor-p-hydroazobenzol* wurde das p-Monochlorazobenzol in Alkohol gelöst, Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet und vorsichtig Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Es schieden sich alsdann schöne, lange, weisse, bei 89 bis 90° schmelzende Nadeln aus. Diese oxydirten sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht und verwandelten sich an der Luft in das Chlorazobenzol zurück. Der Hydrokörper ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Als derselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt wurde, ergab sich obiges Monochlor-p-azobenzol. Neben diesem waren *Anilin* und *p-Monochloranilin* (Schmelzpunkt 70 bis 71°) entstanden. Um diese letzteren Basen von einander zu trennen, wurde das schwefelsaure Filtrat vom Chlorazobenzol mit Natronlauge versetzt, das Basengemisch mit einer Zinkvitriollösung erwärmt und das dabei ungelöst bleibende p-Monochloranilin mit Aether ausgezogen. Die wässrige Lösung enthielt das Anilin. Die Spaltung der Hydroazoverbindung erfolgte glatt nach der Gleichung  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—C}_6\text{H}_4\text{Cl}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{N=NC}_6\text{H}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_{[4]}(\text{NH}_2)_{[1]} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Dieselben <sup>1)</sup> haben endlich *p-Cyanazobenzol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3$ , dargestellt, indem Sie p-Amidoazobenzolchlorhydrat (40 g) in Ihrer <sup>2)</sup> früheren Weise diazotirten und die erhaltene Lösung in eine auf 90° erhitzte Auflösung (600 ccm) von schwefelsaurem Kupfer (100 g krystallisirtes Salz) und Cyankalium (112 g von 90 Proc. Gehalt) langsam eintropfen liessen. Es entwich Stickstoff und es bildete sich ein anfangs heller, schliesslich dunkelbraun werdender Niederschlag. Dieser wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und dann der Sublimation unterworfen. Dabei ergab sich das Cyanazobenzol

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3022. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung.



in braungelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 100 bis 101° schmolzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Er ist an der Luft sehr beständig. Das reine Product liefert bei dreistündigem Kochen mit mäßig concentrirter Kalilauge ziemlich leicht die *p*-Azobenzolmonocarbonsäure,  $C_6H_5N=NC_6H_4(CO_2H)$ , deren *Kaliumsalz* aus dem braungelben Filtrate beim Erkalten in glänzenden, braungelben Nadeln herauskrystallisirt. Aus dem mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Salze ergab sich durch Fällen mit Salzsäure und Krystallisiren aus Alkohol die Carbonsäure in braunen, langen, diamantglänzenden Prismen. Dieselbe ist auch in Aether und warmem Benzol löslich. Sie färbt sich oberhalb 210° dunkel und zersetzt sich. Beim Glühen mit Kalk lieferte sie eine in langen, hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung, anscheinend *Azophenylen*,  $C_{12}H_8N_2$ , vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das *Kaliumsalz*,  $C_{13}H_9N_2O_2K$ , der Carbonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und erscheint daraus wasserfrei. Auch Alkohol nimmt es auf. Das *Baryumsalz*,  $C_{26}H_{18}N_4O_4Ba$ , stellt blasse, braungelbe, wasserfreie, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Nadeln vor. Das *Ammonium*- und *Natriumsalz* bildet gelblichweifse Nadeln. Das *Magnesiumsalz* ist weiß, das *Blei*- und *Silbersalz* gelblich, das *Eisenoxysalz* bräunlich.

C. H. Matthiessen und W. G. Mixter<sup>1)</sup> haben *p*-Dibrom-*o*-azoacetanilid in folgender Weise dargestellt: *p*-Bromanilid wurde nitriert, das aus Alkohol umkrystallisirte *p*-Monobrom-*o*-nitroacetanilid (40 g) in wenig heißem Alkohol gelöst und in der Hitze mit starker, wässriger Ammoniaklösung und viel platinirtem Zinkstaub versetzt. Nach 1/2 stündiger Digestion filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol, behandelt ihn dann mit verdünnter Salzsäure und wäscht ihn gründlich mit Wasser und Alkohol aus. Sein Gewicht betrug alsdann in trockenem Zustande 10 g. Das Filtrat gab bei weiterer Behandlung mit Zink keine Fällung mehr. Der Niederschlag hatte annähernd

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 347.

die Zusammensetzung  $(C_6H_5Br=N-NHC_2H_5O)_2$ , nachdem er mit concentrirter Salzsäure vier Stunden auf  $100^\circ$  in geschlossenen Röhren erhitzt worden war. Das so resultirende *p*-Dibrom-*o*-azoacetanilid besitzt eine hellrothe Farbe, ist unlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Es schmilzt bei  $280$  bis  $282^\circ$  und wird durch kochende, alkoholische Kalilösung schwer verseift, wobei ein dunkelrother, schwach basischer, in Alkohol löslicher Körper entsteht. Reines *p*-Dibrom-*o*-azoanilin war in dieser Weise nicht zu erhalten.

P. P. Cleve<sup>1)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Benzaldehyd* auf *Hydroazobenzol*. Beim Kochen am Rückflusskühler entstand *Azobenzol*. Wird Chlorzink zugesetzt, so erfolgt in der Hitze eine lebhafte Reaction. Das Hauptproduct der letzteren krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in gelben, glänzenden, schwer löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt  $232^\circ$ . Salzsäure spaltet das Product in Benzaldehyd und Benzidin. Der Körper läßt sich auch aus Benzaldehyd und *Benzidin* erhalten<sup>2)</sup>. Er ist *Benzylidenbenzidin*,  $C_{12}H_8(NC_7H_6)_2$ .

A. Müller<sup>3)</sup> beobachtete bei Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Hydroazobenzol*,  $C_6H_5NH-NHC_6H_5$ , die verhältnißmäßig leichte Bildung von Alkohol neben einem Condensationsproducte, welches ein am Stickstoff *phenylirtes Chinizin*,  $C_6H_4=[-N-NC_6H_5-C(CH_3)-CH=C(OH)-]$ , vorstellt. Man erhitzt zur Darstellung des letzteren 5 g Hydroazobenzol mit 15 g Acetessigäther im geschlossenen Rohre etwa drei Stunden auf  $100$  bis  $150^\circ$ , läßt die braune Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten und wäscht die Krystalle mit wenig Alkohol. Dieselben schmelzen bei  $120^\circ$ , lösen sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz enthält Krystallwasser ( $\frac{1}{2}$  Mol.). Dieselbe hat gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Sie löst sich in saurem oder alkalischem viel leichter als in reinem

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 188 (Corresp.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 614. —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 1771.

Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten stets unverändert wieder aus. Salze entstehen also nicht. Aus einer heißen, salzsäuren Lösung der Verbindung scheidet sich nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten das *Chloroplatinat* in goldgelben Blättchen aus.

H. v. Perger<sup>1)</sup> hat auf *Hydroazobenzol Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* einwirken lassen. Erstere beiden Körper reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander. Erhitzt man aber 1 Mol. Hydroazobenzol mit 1,5 bis 2 Mol. Acetessigäther vier bis fünf Stunden auf 120°, zieht die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze mit kochender, verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das heiße Filtrat mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus und läßt die Lösung erkalten, so scheidet sich *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*,  $C_6H_4 = \left[ \begin{array}{c} -N-N(C_6H_5)-C(CH_3)-CH_2 \\ | \\ -CO- \end{array} \right]$ , in Krystallen ab. Das wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirte Product bildet schöne, weiße, bei 122° schmelzende Nadeln. 10000 Thle. Wasser von 22° nehmen 4,8 Thle. davon auf. Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton lösen leicht, Aether und Benzin bei gewöhnlicher Temperatur schwer. Kaliumdichromat reagirt nicht auf die essigsäure Lösung des Körpers, ebensowenig Brom auf die alkoholische. Die Verbindung ist eine einsäurige, schwache Base. Sie löst sich in wenig concentrirter Salzsäure. Die Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Das entstandene *Chlorhydrat* wird durch Wasser, namentlich in der Hitze, zersetzt. Aehnlich ist das Verhalten der Base gegen concentrirte Schwefelsäure. In alkoholischer Lösung verhält sich der Körper gegen Eisenchlorid genau wie das Antipyrin. Eine verdünnte salzsäure Lösung giebt mit wenig salpetrigsaurem Natrium eine schwach grünliche Färbung und gelbgrünliche Flocken. Löst man die obige Base in wenig concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 20 procentigem Alkohol bis zur klaren Auflösung und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 191.

hinzu, so fällt eine allmählich erstarrende, gelblichgrüne Masse aus. Das Product giebt mit phenolhaltiger Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. Obige Base liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid das *Chloroplatinat*,  $(C_{16}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , welches aus stark salzsaurer, alkoholischer Lösung umkrystallisirt werden kann. — Wenn man den *Aethyläther* (2 Mol.) der *Acetondicarbonsäure*<sup>1)</sup> mit *Hydroazobenzol* (1 Mol.) drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt, das ölige, braune Product mit Natronlauge erhitzt, bis kein Alkohol mehr auftritt, die braune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausfallende Harz für sich im Oelbade erhitzt, das Product mit verdünnter Salzsäure auskocht und die beim vorsichtigen Neutralisiren des Filtrates mit Ammoniak resultirenden Nadeln in gleicher Weise reinigt wie das *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, so ergibt sich wiederum letzterer Körper.

Derselbe<sup>2)</sup> studirte weiter<sup>3)</sup> die Einwirkung von *Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäureäthyläther* auf *Hydroazoverbindungen*. — H. v. Perger<sup>3)</sup> hat schon vor der Veröffentlichung von A. Müller<sup>4)</sup> „über die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydroazobenzol“ kurz über obigen Gegenstand berichtet und auf jene allgemeine Reaction ein amerikanisches Patent genommen. Die Angaben Müller's weichen von den Beobachtungen v. Perger's in einzelnen Punkten ab. — Der Schmelzpunkt des reinen Reactionsproductes aus Acetessigäther und Hydroazobenzol — *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizins* — liegt nicht bei 120°, sondern bei 122°<sup>3)</sup>. Der Körper krystallisirt im Gegensatz zu Müller's Angabe wasserfrei, hat also die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_2O$  und nicht  $(C_{16}H_{14}N_2O)_2 \cdot H_2O$ . — Auch die aus ihrem durch Condensation von Acetondicarbonsäureäthyläther und Hydroazobenzol leicht zu erhaltenden *Aether* durch Verseifen hervorgehende *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure* liefert jenes Phenylmethyloxychinizin. — Letzteres entsteht schon beim Erhitzen von Acetessigäther und Hydrazobenzol im

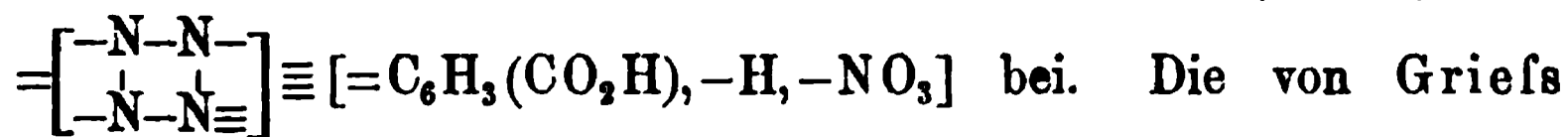
<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1144. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2140. — <sup>3)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1035.

offenen Gefäße auf  $120^{\circ}$  in einer Ausbeute von 60 bis 65 Proc. der theoretischen. — Auch *m*-Hydroazotoluol (1 Mol.) und Acetessigäther (2 Mol.) lassen sich leicht condensiren, wenn sie sechs Stunden in offenem Gefäße auf 120 bis  $125^{\circ}$  erhitzt werden. Aus der rothbraunen Schmelze erhält man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und Krystallisirenlassen das *N*-*m*-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin,  $C_{18}H_{18}N_2O$ , welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $143^{\circ}$  schmilzt und rein ist. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt 70 bis 72 Proc. der Theorie. Der Körper hat annähernd die gleiche Löslichkeit wie das Phenylderivat und giebt die charakteristische Reaction<sup>1)</sup> der Antipyrine mit Eisenchlorid. Salpetrige Säure führt ihn in eine schwach grüne Isonitrosoverbindung über. — *m*-Hydroazotoluol und Acetondicarbonsäureäthyläther liefern unter den nämlichen Bedingungen *N*-*m*-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäureäthyläther. Erhitzt man die Schmelze auf dem Wasserbade mit Natronlauge und zersetzt dann mit verdünnter Säure, so ergiebt sich die freie *N*-*m*-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure, welche beim Erhitzen im Oelbade glatt in Kohlensäure und das obige *N*-*m*-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin zerfällt.

A. Hand<sup>2)</sup> publicirte über *Diazoverbindungen*. Es gelang Ihm, aus den *Perbromiden* der *o*- und *m*-Diazobenzoësäure durch Kochen mit Alkohol die *Monobrombenzoësäuren* zu erhalten, in welchen das Brom die früher vom Stickstoff in den Amidobenzoësäuren eingenommenen Stellen inne hatte. — Leitet man salpetrige Säure in eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von *o*-Monoamidobenzoësäure (*Anthranilsäure*) ein, indem man eine Temperaturerhöhung ausschließt, so färbt sich die Flüssigkeit bald tiefer braunroth und scheidet schwach gelbe Krystalle ab. Als die Menge der letzteren nicht mehr zunahm, wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper erwies sich als die *halbsalpetersaure o*-Diazobenzoësäure,  $C_{14}H_9N_3O_7$  (Verpuffungspunkt  $95^{\circ}$ ), von Griess<sup>3)</sup>. Eine weitere Menge dieser

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 879. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 144. — <sup>3)</sup> JB. f. 1861, 413 (*Diazosalyl-Salpetersäure*).

Verbindung ergab sich auf Zusatz von Aether zu der Mutterlauge. Die Substanz explodirte bei 95° oder durch Schlag heftig. An der Luft wurde sie allmählich dunkler. Wasser nimmt den Körper leicht auf und erzeugt in der Hitze Salicylsäure. Alkohol löst in der Kälte schwerer, in der Hitze leicht, Aether fast nicht auf. Als die Verbindung in alkoholischer Lösung nochmals mit salpetriger Säure behandelt wurde, fand keine Einwirkung mehr statt. Hand legt dem Körper die Constitution  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_3$



Die von Griess (a. a. O.) durch Einleiten von salpetriger Säure in eine salpetersaure Lösung von Anthranilsäure erhaltene (*voll-*)salpetersaure *o*-Diazobenzoëssäure (*Diazobenzoëssäurenitrat*),  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7 \cdot \text{HNO}_3$  oder  $2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5)^1$ , läßt sich auch aus der halbsalpetersauren *o*-Diazobenzoëssäure durch Lösen der letzteren in wenig absolutem Alkohol, Zusatz der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Aether gewinnen. Aus der salpetersauren *o*-Diazobenzoëssäure läßt sich andererseits die halbsalpetersaure durch Lösen der ersteren in Wasser, Fällen mit Alkohol und mehrfaches Wiederholen dieser Operationen gewinnen. Beide *Nitrate* verändern sich beim längeren Aufbewahren im verschlossenen Gefäße unter Dunkelfärbung und schließlicher Verharzung. — Das *Sulfat* der *Anthranilsäure*, welches aus Wasser in weissen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gesättigte, alkoholische Lösung, bis sich keine weiteren Krystalle mehr abscheiden, ebenfalls das volle *Nitrat*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$ , der *o*-Diazobenzoëssäure. Dasselbe bildet schwach gelbliche, an der Luft rasch dunkel werdende Krystalle, die beim Erhitzen oder durch Schlag leicht explodiren. — Das *Sulfat* der *m*-Monoamidobenzoëssäure (*Benzaminsäure*),  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , bildet weisse, bei 225° schmelzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Mit diesem Salze erzeugt salpetrige Säure in der oben für das *o*-Derivat angegebenen Weise die salpetersaure *m*-Diazobenzoë-

<sup>1)</sup> JB. f. 1861, 417.

säure,  $C_7H_5N_3O_5$ . — Als o-Diazobenzoësäurenitrat mit der für die Bildung des Perbromids berechneten Menge Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, behandelt wurde, schied sich das *Perbromid* des o-Diazobenzoësäurenitrats in grossen, rothen Krystallen ab, die in viel Wasser löslich waren und durch Kochen mit 90 procentigem Alkohol zersetzt wurden. In letzterem Falle entstand o-Monobrombenzoësäure (Schmelzpunkt 148 bis 149°). — Das in analoger Weise bereitete *Perbromid* des m-Diazobenzoësäurenitrats ergab durch Zersetzung mit 90 procentigem Alkohol m-Monobrombenzoësäure (Schmelzpunkt 154°).

J. Remsen und A. G. Palmer<sup>1)</sup> studirten das Verhalten von p-Diazo-o-toluolmonosulfosäure gegen Alkohol<sup>2)</sup>. Zur Darstellung dieser Säure wurde p-Nitro-o-toluolsulfosäure nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> bereitet, das Calciumsalz dieser Säure in das leicht zu reinigende und in schönen langen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz verwandelt, dieses in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die resultirende dunkelrothe Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Durch Aufnehmen in Wasser und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ergab sich die p-Amido-o-toluolsulfosäure in harten, glänzenden Krystallen. (Hayes und Brackett fanden, dass diese Reduction besser mit Zinn und Salzsäure gelingt.) — Behufs der Diazotirung wurde die sehr fein gepulverte Amidosäure in 5 bis 10 Thln. absoluten Alkohols vertheilt und ein rascher Strom von Salpetrigsäureanhydrid unter Kühlen mit Wasser und häufigem Schütteln nur so lange eingeleitet, bis die suspendirte Masse grobkörnig geworden war und sich nach dem Umrühren rasch absetzte. Man filtrirt nunmehr rasch ab und wäscht mit Alkohol aus. Der Diazokörper hält sich unter absolutem Alkohol lange Zeit unzersetzt, während er in trockenem Zustande an der Luft braun wird und sich zersetzt. Wasser nimmt die Substanz mit tiefrother Farbe leicht auf. Zur Zersetzung der p-Diazo-o-toluolsulfosäure mit Alkohol diente

•  
<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 243. — <sup>2)</sup> Vgl. Ascher, JB. f. 1871, 619 [1]; Jensen, JB. f. 1874, 689. — <sup>3)</sup> JB. f. 1869, 398.



ein *Apparat*, welcher das Operiren unter beträchtlichem constantem Ueberdruck (300 mm Quecksilber) mit gleichzeitigem Entweichenlassen der auftretenden, gasförmigen Producte (Stickstoff und Aldehyd) zuließ. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein dunkler, röthlicher, stark saurer Syrup, welcher mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde. Das sich ergebende, schwer zu reinigende Baryumsalz wurde in das Natriumsalz, dieses mit Hülfe von Phosphorpentachlorid und von Ammoniak in das Amid verwandelt, letzteres dem dunklen schwammigen Reactionsproducte durch viel heißes Wasser entzogen, die Auszüge zur Trockne verdampft, der Rückstand zunächst aus heißem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, und dann wiederholt aus einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser umkrystallisirt. Das so in langen, platten, weißen, glänzenden Nadeln erhaltene reine *Amid* schmolz bei 143 bis 144° (uncorr.). Es wurde als *p-Aethoxy-o-toluolsulfoamid*,  $C_6H_3(CH_3[1], SO_3H[2], OC_2H_5[4])$ , erkannt. Die Mutterlaugen enthielten etwas *o-Toluolsulfoamid*, welches Ascher und Jensen (a. a. O) als Hauptproduct dieser Reaction angegeben hatten. — Heffter<sup>1)</sup> hatte ausgesagt, daß Er aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure durch Einwirkung von Alkohol p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure erhalten habe, deren Amid bei 136° schmolz. Dieselben halten diese Angabe für zweifelhaft. — W. R. Orndorff beobachtete im Einklange mit vorstehendem Befunde, daß bei der Zersetzung der *Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe* durch Alkohol das normale Product wahrscheinlich nicht der entsprechende Kohlenwasserstoff, sondern das betreffende *Phenetol* ist<sup>2)</sup>. So liefert *Diazobenzol-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1266. — <sup>2)</sup> Vgl. auch Wroblewsky, JB. f. 1870, 765 (Chlorphenetole aus Diazochlortoluolen); Fittica, JB. f. 1878, 757 (Aethoxybenzoësäure aus der reducirten und diazotirten gelben Nitrobenzoësäure); Hayduck, JB. f. 1874, 703 (Aethylkresolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfosäure); Zander, JB. f. 1879, 747 (Aethoxybenzoldisulfosäure aus Diazobenzoldisulfosäure); Paysan, JB. f. 1883, 1270 (o-Aethoxy-p-toluolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfinsäure); Mohr, JB. f. 1883, 1273 (p-Aethoxybenzylsulfosäure aus p-Diazobenzylsulfosäure); Heffter, JB. f. 1883, 1266 (p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure); Broun, JB. f. 1883, 1151 (o-Aethoxy-m-toluylsäure aus o-Diazo-m-toluylsäure); Schultz, JB. f.

*nitrat* oder -*sulfat* beim Kochen mit Alkohol sehr wenig *Benzol* und sehr viel Phenetol (*Phenol-Aethyläther*),  $C_6H_5OC_2H_5$ . — Dieselben haben ferner noch den Einfluß einer Veränderung des Druckes bei der Zersetzung der *p*-Diazo-*o*-toluolmonosulfosäure mit Alkohol untersucht. Bei Anwendung eines Ueberdruckes von 120 bis 130 mm Quecksilber entstanden auf 1 Thl. *o*-Toluolsulfosäure 3 Thle. *p*-Aethoxy-*o*-toluolsulfosäure. Bei 300 mm Ueberdruck war hingegen, wie oben erwähnt wurde, nur wenig *o*-Toluolsulfosäure entstanden. Unter 500 mm Ueberdruck entstand anscheinend nur die *p*-Aethoxy-*o*-toluolsulfosäure. Bei 90 mm Ueberdruck verlief die Reaction nur sehr unvollständig, wobei *o*-Toluolsulfosäure und *p*-Aethoxy-*o*-toluolsulfosäure in ziemlich gleich großer Ausbeute resultirten. Diese Versuche zeigen, daß bei hohem Drucke vorzüglich die Reaction  $C_6H_3(CH_3)(-N_2-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_3(CH_3, SO_3H, OC_2H_5) + N_2$  und bei niedrigem Drucke vornehmlich die Reaction  $C_6H_3(CH_3)(-N_2-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_4(CH_3, SO_3H) + N_2 + C_2H_4O$  stattfindet. — Bei einem Versuche, *o*-Sulfobenzoësäure durch Oxydation von Nitrotoluolsulfosäure, Reduciren der entstehenden Nitrosulfobenzoësäure, Ueberführen der gewonnenen Amidosulfobenzoësäure in die Diazosulfobenzoësäure und Behandlung der letzteren mit Alkohol darzustellen, ergab sich, daß letzterer auf die Diazoverbindung beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 100° nicht einwirkte.

E. Mentha<sup>1)</sup> hat *Monochlorazo-p*-toluol,  $C_{14}H_{13}ClN_2$ , dargestellt. Er versetzte zur Gewinnung des letzteren Amido-*p*-azotoluol<sup>2)</sup> (4,5 g) mit Wasser (200 ccm) und concentrirter Salzsäure (150 ccm), fügte eine Lösung von Kupferchlorür (5 g) in concentrirter Salzsäure (45 ccm) hinzu, erwärmte auf 90° und trug allmählich eine Lösung von Natriumnitrit (2,5 g) in Wasser (25 ccm) ein. Dabei schied sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff ein schwarzer, harziger Niederschlag aus. Aus letzterem wurde durch successives Behandeln mit Salzsäure und Natron-

1884, 849 (Diäthoxyditolyl aus diazotirtem Tolidin u. s. w.); Haller, JB. f. 1884, 797; Hofmann, JB. f. 1884, 731. — <sup>1)</sup> Ber. 1886, 3026. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 838.

lange, Kochen in alkoholischer Lösung mit Thierkohle und Krystallisiren lassen das Monochlorazo-p-toluol in schönen braunen, bei 97° schmelzenden Blättchen gewonnen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol lösen. Der Körper ähnelt sehr dem p-Monochlorazobenzol<sup>1)</sup>. Mit Schwefelammonium liefert er sehr leicht eine weisse *Hydroazoverbindung*, mit rauchender Salpeter- resp. Schwefelsäure ein *Nitro-* resp. *Sulfoderivat*.

E. Grevingk<sup>2)</sup> hat *Azoderivate* des m-Xylenols,  $C_6H_3(CH_3)_2[1,3](OH)_{[4]}$ , dargestellt. Letzteres erzeugt mit Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung sofort eine braunrothe, theerige Fällung, welche rasch fest und krystallinisch wird. Wird sie aus Eisessig und dann aus Ligroïn umkrystallisirt, so resultirt das *Phenylazo-m-xylenol*,  $C_6H_5N=NC_6H_2(CH_3)_2OH$ , in schönen, feinen, braunrothen Nadeln mit violettem Schimmer, die bei 175° schmelzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform. — Auch Diazobenzolsulfosäure verbindet sich in alkoholischer Lösung mit m-Xylenol; auf Zusatz von Kochsalz zur Mischung fällt das *Natriumsalz* des *Sulfophenylazo-m-xylenols*,  $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_2(CH_3)_2OH$ , als gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus. Löst man diesen auf und versetzt mit Chlorbaryum und Salzsäure, so fällt das fast unlösliche wasserfreie *Baryumsalz*,  $[C_6H_4(SO_3)N=NC_6H_2(CH_3)_2OH]_2Ba$ , aus. Die Sulfosäure giebt bei der Reduction Sulfanilsäure und ein *Monoamidoxxylenol*, welches die Reactionen der o-Amidophenole zeigt. Das Phenylazo-m-xylenol liefert bei der Reduction Anilin und Amidoxxylenol, wonach jenes eine o-Oxyazoverbindung ist. Obige Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle und Seide bräunlichgelb.

W. Popspechow<sup>3)</sup> stellte ein *Azocumol* dar, indem Er von dem aus Isopropylbromid und Benzol in Gegenwart von Chloraluminium hervorgehenden Isopropylbenzol (Cumol) vom Siedepunkt 151 bis 153° ausging. Dieses wird behufs der Nitrirung zweckmässig in 2,5 Thle., durch Eis gekühlte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,52 eingetröpfelt, das Ganze in viel Wasser gegossen und das ausfallende Product nach dem Waschen mit

<sup>1)</sup> K. Heumann u. E. Mentha, dieser JB. S. 1032. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 148. — <sup>3)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 169.

Dampf destillirt. Die Ausbeute beträgt gegen 71 Proc. Den Nitrokörper löst man in Alkohol und reducirt ihn unter Abkühlen durch allmählich zuzusetzendes Natriumamalgam. Das durch viel Wasser ausgefällte und mit solchem gewaschene *Azocumol* bildet eine dunkelrothe Masse, welcher eine ölige, noch zu untersuchende Flüssigkeit beigemischt ist. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol ergiebt sich das *Azocumol* in feinen, hellgelben, bei  $107,5^{\circ}$  schmelzenden Blättchen. Der nämliche Körper resultirt durch Reduction des Nitrocumols mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge. 100 Thle. Alkohol vom specifischen Gewichte 0,796 lösen bei  $19^{\circ}$  1,7486 und bei  $19,2^{\circ}$  2,0456 Thle. *Azocumol*. 100 Thle. Aether nehmen von demselben Körper bei  $16,4^{\circ}$  28,9932 und bei  $15,2^{\circ}$  19,6612 Thle. auf. Die Verbindung zieht Benzoldämpfe an, indem sie zu einer rothen Flüssigkeit zerfließt. Pofspechow hält dieses *Azocumol* für das unsymmetrische.

Vorstehende Untersuchungen Desselben über *Azocumol* sind auch an anderer Stelle<sup>1)</sup> mitgetheilt worden. Das aus dem *Isopropylbenzol* (Cumol) vom Siedepunkt  $151$  bis  $153^{\circ}$  erhaltene *Mono-nitrocumol* bildet eine leicht gelbliche Flüssigkeit, die bei  $165$  bis  $170^{\circ}$  sich zersetzt. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt das Nitroderivat. Es schmilzt bei  $-35^{\circ}$ . Das daraus gewonnene *Azocumol* (Schmelzpunkt  $107,5^{\circ}$ ) löst sich in Aether, Benzin, Ligroin und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. In alkalischer alkoholischer Lösung reducirt Zinkstaub das Nitrocumol zu *Hydroazocumol*, welches sich an der Luft sehr rasch oxydirt und dabei in *Azocumol* übergeht.

C. Liebermann<sup>2)</sup> hat sich mit der Säure  $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$  beschäftigt, welche Prinz<sup>3)</sup> durch Reduction der Nitroopiansäure mit Zinnchlorür erhalten und als *Azoopiansäure*,  $[=NC_6H(OCH_3)_2(COH)(CO_2H)]_2$ , aufgefaßt hatte, obgleich dieselbe farblos war, sich durch Zinnchlorür nicht weiter reduciren liefs und beim Kochen mit Barytwasser ein Baryumsalz gab, welches nach der

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 820 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 351. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1157.

Analyse als amidohemipinsaures Baryum aufzufassen ist. Liebermann bestätigte bis auf geringe Unterschiede die von Prinz gemachten sachlichen Angaben, gab aber der Säure  $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$  eine andere Formel. Gleichgültig, ob die Opiansäure die Constitution  $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(COH)_{[2]}(OCH_3)_{2[4 \text{ u. } 5]}$  oder  $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(COH)_{[3]}(OCH_3)_{2[6 \text{ u. } 6]}$  hat, kann bei der Nitrirung derselben die Nitrogruppe zum Aldehydreste in die o-Stellung treten. Es wäre in diesem Falle die Nitroopiansäure ein substituierter o-Nitrobenzaldehyd. Da nun o-Nitrobenzaldehyd bei der Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung Anthranil,  $C_6H_4=[-NH-CO-]$ , das Anhydrid der Anthranilsäure, liefert, so würde Nitroopiansäure bei gleicher Behandlung *Dioxymethylanthranilcarbonsäure*, das *innere Anhydrid* der *Amidohemipinsäure*,  $C_6H \equiv [-CO_2H_{[1]}, -CO_{[2]} - NH_{[3]}, = (OCH_3)_{2[4 \text{ u. } 5]}]$  oder  $C_6H \equiv [-CO_2H_{[1]}, -CO_{[2]} - NH_{[3]} -, = (OCH_3)_{2[6 \text{ u. } 6]}]$ , liefern. Diese Auffassung würde zu den Eigenschaften und dem Verhalten der vermeintlichen Azoopiansäure passen. Dafs in der Nitroopiansäure thatsächlich die Nitrogruppe in o-Position zur Aldehydgruppe sich befindet, zeigt ihr Verhalten gegen Aceton, mit welchem sie, in analoger Weise wie der o-Nitrobenzaldehyd <sup>1)</sup>, ein *Indigoderivat* giebt. Letzteres wird erhalten, wenn man Nitroopiansäure in möglichst wenig Aceton löst, den Ueberschufs an letzterem thunlichst verjagt, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, so viel 2procentige Natronlauge hinzufügt, bis die gelbe Farbe in Grünroth übergeht, und einige Zeit auf 40 bis 50° erwärmt. Es scheiden sich alsdann grüne Flocken aus, welche mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Bei der Darstellung dieses substituirten Indigo's wird übrigens statt des Natrons besser Barytwasser angewandt, wodurch der *Farbstoff* als grünes Baryumsalz ausfällt. Wendet man statt des Acetons Brenztraubensäure an, so ergiebt sich der gleiche Farbstoff. Derselbe ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton selbst in der Siedehitze unlöslich, in Eisessig und Acetanhydrid mit blaugrüner Farbe wenig, in Anilin und namentlich in Phenol mit grüner Farbe leichter löslich. Siedendes

<sup>1)</sup> Vgl. die Indigosynthese von Baeyer und Drewsen, JB. f. 1882, 636.

Wasser nimmt ihn etwas auf. Leicht löst sich die Verbindung schon in der Kälte in ammoniakhaltigem Wasser mit blauer Farbe. Diese Lösung zeigt die Färbung und das Absorptionsspectrum des Indigocarmins. Baryum- und Calciumoxydlösungen fällen den Farbstoff als grüne flockige *Salze*, Mineralsäuren als grünen Niederschlag. Die mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen färben Wolle schön blau. Mit Zinkstaub und Alkali liefert der Farbstoff eine gelbe Küpe, aus welcher bei Luftzutritt blaue Flocken niederfallen. Der getrocknete Farbstoff ist eine blaugrüne Masse und giebt beim Erhitzen einen, demjenigen des Indigo ähnlich gefärbten Dampf. Dabei erfolgt Zersetzung und es tritt Vanillegeruch auf. Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst den Körper mit schön veilchenblauer Farbe; Wasser fällt ihn dann wieder unverändert mit grüner Farbe. Es scheint also keine Sulfosäure entstanden zu sein. Die schwefelsaure Lösung zeigt von der Linie D bis E einen scharfen Absorptionsstreifen. Der Gehalt des Farbstoffes an Kohlen- und Wasserstoff stimmt zur Formel einer *Tetramethoxylindigodicarbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_4(\text{COOH}_{[2]}\text{OCH}_3_{[4]})\text{N}_2\text{O}_2$ . Analog der Nitroopiansäure verhält sich ihr *Aether* gegen alkalische Acetonlösung.

E. Lellmann und A. Remy<sup>1)</sup> suchten festzustellen, ob sich bei der Reaction von Sandmeyer<sup>2)</sup> (Zerfall der *Diazochloride* in Gegenwart von Kupferchlorür in Stickstoff und das Chlorid des aromatischen Restes) wirklich, wie Letzterer annahm, zunächst Doppelverbindungen von Kupferchlorür mit dem Diazochloride bilden, deren Isolirung Diesem in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht gelungen war. Lellmann und Remy sind in der Naphtalinreihe zu einer solchen Doppelverbindung gelangt, welche sich als ziemlich beständig erwies und Brom statt des Chlors enthielt. Zur Darstellung des Kupferbromürs wurden Kupfersulfat, Bromkalium, Kupferspäne und Wasser bis zur Entfärbung gekocht<sup>2)</sup>. Das beim Erkalten ausgeschiedene Bromür lösten Sie in Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1,5. Ausserdem wurden zur Bereitung einer Lösung von  $\beta$ -Naphtalindiazo-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 810. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 467.

*bromid* 14,3 g  $\beta$ -Naphtylamin mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure verrieben, Eisstücke behufs der Abkühlung hineingeworfen und langsam 7,3 g salpetrigsaures Natrium, in 40 g Wasser gelöst, unter gutem Umrühren hinzugefügt. Beim langsamen Eingießen der Diazobromidlösung in diejenige des Kupferbromürs fiel ein feuerrother Niederschlag aus, den Sie absaugten und auf einem Thonteller im Vacuum trockneten. Mischt man dagegen die beiden Lösungen in umgekehrter Weise, so ergibt sich eine schwarze Fällung, welche continuirlich Stickstoff entwickelt, also in beständiger Zersetzung begriffen ist. Die rothe Verbindung hatte die Formel  $C_{10}H_7N_2Br \cdot Cu_2Br_2$  eines  $\beta$ -Naphthalindiazobromid-Kupferbromürs. Indessen resultirte sie selten im Zustande völliger Reinheit. Sie wird bei längerem Aufbewahren schwärzlich und fängt dann an nach  $\beta$ -Bromnaphthalin zu riechen. Beim Kochen der Doppelverbindung mit Wasser zersetzt sie sich rasch unter Bildung von  $\beta$ -Monobromnaphthalin (Schmelzpunkt  $58^\circ$ ). Die Ueberführung des  $\beta$ -Naphtylamins nach der Methode Sandmeyer's in  $\beta$ -Bromnaphthalin gelingt nicht in Abwesenheit der Bromwasserstoffsäure. Bei dem oben angegebenen Verfahren kann dagegen diese Säure auch in Wegfall kommen und das Diazobromid direct in die durch Kochen von schwefelsaurem Kupfer, Bromkalium und Kupferspänen erhaltene Flüssigkeit eingetragen werden. In letzterem Falle resultirten indessen nur 31 Proc. der theoretischen Ausbeute an  $\beta$ -Bromnaphthalin. Als versucht wurde, die Verbindung  $C_{10}H_7N_2Cl \cdot Cu_2Cl_2$  ( $\beta$ -Naphthalindiazochlorid-Kupferchlorür) darzustellen, indem Sie eine Lösung des Diazochlorides in eine salzsaure Kupferchlorürlösung einfließen ließen, entstand ein hellgelber Niederschlag. Dieser zersetzte sich fortwährend unter Stickstoffabgabe, so daß er nicht in reinem Zustande zu erhalten war.

R. Nietzki und O. Goll<sup>1)</sup> haben das  $\beta$ -Amidoazonaphthalin<sup>2)</sup> diazotirt. — Dasselbe wird aus  $\beta$ -Naphtylamin in ähnlicher Weise und ebenso leicht gewonnen, wie das  $\alpha$ -Amidoazonaphthalin<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Naphtylamin. Es krystallisirt aus Xylol oder Anilin in

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1281. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1072.



rothen, bei  $156^{\circ}$  schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslichen Nadeln. Der Körper hat im Vergleiche zum  $\alpha$ -Derivate auffallend schwache basische Eigenschaften. Säuren färben die alkoholische Lösung des  $\beta$ -Amidoazonaphtalins violett. Dabei ist aber eine viel größere Concentration der Säuren erforderlich als beim  $\alpha$ -Derivate und die entstehenden *Salze* sind nur in Gegenwart von viel Säure existenzfähig. — Um das  $\beta$ -Amidoazonaphtalin zu diazotiren, wurde das erstere (15 g) in einem Gemische von Schwefelsäure (90 g) und Wasser (90 g) fein vertheilt und nach dem Kühlen durch Eis demselben eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natrium (5 g) allmählich hinzugefügt. Die anfangs schmutzigviolette Masse wurde hellbraun. Es trat selbst bei sorgfältigem Kühlen eine starke Gasentwicklung ein. Die nach etwa 3 Stunden gesammelte Fällung wurde mit siedendem Alkohol zersetzt und der später durch Wasser erzeugte Niederschlag zuerst aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper verlor bei weiterer Reinigung seine Löslichkeit in Alkohol, weswegen derselbe später aus Eisessig und zuletzt aus Anilin umkrystallisirt wurde. Aus der Auflösung in letzterer Flüssigkeit schieden sich, nach Zusatz von Alkohol in der Wärme, beim Erkalten schöne, rothbraune, bei  $176^{\circ}$  schmelzende Nadeln von *Oxyazonaphtalin*,  $C_{20}H_{13}N_2OH$ , aus. Der Körper sublimirt in prachtvoll goldglänzenden Nadelchen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Dieses Oxyazonaphtalin ist identisch mit demjenigen, welches aus  $\beta$ -Diazonaphtalin und  $\beta$ -Naphtol entsteht. Die Bildung der Verbindung in der obigen Weise erklären Dieselben dadurch, daß die salpetrige Säure mit dem  $\beta$ -Amidoazonaphtalin zunächst eine sehr unbeständige *Diazoverbindung* liefere, welche schon beim Stehenlassen der Reactionsflüssigkeit zum Theil zersetzt werde. Auch bei der Zersetzung des directen Reactionsproductes mit Wasser, statt mit Alkohol, entstand reichlich jenes Oxyazonaphtalin. Aus der Bildung des letzteren mittelst des  $\beta$ -Amidoazonaphtalins auf obigem Wege leiten Dieselben ab, daß dieses wirklich eine Amidogruppe enthalte. Daß das  $\beta$ -Amidoazonaphtalin eine Diazoverbindung giebt, zeigt nach Denselben deutlich,

dafs ein Unterschied in der Constitution der *o*- und *p*-Amidoazokörper, wenigstens im Sinne der von Zincke<sup>1)</sup> für die *o*-Derivate aufgestellten Formeln, nicht bestehe.

O. Sachs<sup>2)</sup> studirte die Einwirkung von *Diazotoluolen* und *Diazophenolen* auf  $\beta$ -Naphthylamin, sowie die so entstehenden *Hydrazoimidoverbindungen* des  $\beta$ -Naphthylamins. Die Reaction erfolgte leicht und die Producte verhielten sich ganz so, wie es Lawson<sup>3)</sup> für die von Ihm entdeckten Körper aus  $\beta$ -Naphthylamin und Diazobenzolderivaten resp. Diazonaphtalin angegeben hatte. Die Verbindungen werden nämlich durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, Phenole und  $\beta$ -Naphthylamin gespalten. Sie lassen sich ferner in *Acetyl*- und *Benzoylderivate* überführen und geben bei der Reduction keine *Hydrazine*, sondern  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthylen-diamin<sup>3)</sup>. Die obigen Diazotoluolderivate des  $\beta$ -Naphthylamins werden durch Säuren sehr leicht gespalten, wobei *o*- und *p*-Kresol entstehen, schwerer die entsprechenden Diazophenolderivate. Doch ist in letzterem Falle die Zersetzung beim drei- bis vierstündigen Erhitzen mit 2 Vol. concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 150 bis 160° ebenfalls eine ziemlich glatte. Mit Brom erzeugen jene Diazotoluolderivate Dibrom- $\beta$ -naphthylamin und gebromte Kresole. — Zur Darstellung von *o*-Toluolhydroazoimidonaphtalin ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthylenhydroazoimido-*o*-toluol,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=[-\text{NH}-, -\text{NH}-]=\text{C}_{10}\text{H}_6$ , übergießt man 5 g salzsaures *o*-Toluidin mit 5 g Wasser und 10 g concentrirter Salzsäure, kühlt gut, setzt allmählich 2,63 g, in 15 g Wasser gelöstes 90 procentiges Natriumnitrit hinzu und gießt die erhaltene Lösung von *o*-Diazotoluolchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 5 g  $\beta$ -Naphthylamin. Das sich rasch ausscheidende krystallinische, rothe Product wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei es in schönen, rothen, rhombischen, stark glänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129° resultirt, die auch in Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich sind. Die *Salze* des Körpers mit Säuren sind wenig beständig und werden

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1046, 1048. — <sup>2)</sup> Inauguraldissertation; vgl. JB. f. 1885, 1043 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1038 f., 1041 f.

beim Behandeln mit Lösungsmitteln wieder zerlegt. Das *Chlorhydrat*,  $C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6 \cdot HCl$ , wird aus einer concentrirten Lösung der Base in warmem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in feinen, gelblichen Nadeln abgeschieden. Das aus einer ätherischen Lösung der Base durch eine gleiche Lösung von Schwefelsäure ausgefällte *Sulfat* bildete eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich als sehr zersetzlich erwies. Das analog dem Chlorhydrate dargestellte *Bromhydrat*,  $C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6 \cdot HBr$ , stellte bräunlichgelbe, glänzende Nadelchen vor. Wird die Base in essigsaurer Lösung mit Acetanhydrid gelinde erwärmt, so entsteht das *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{17}N_3O$ , welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 148 bis 149° krystallisirt und in Benzol, Eisessig sowie Alkohol leicht löslich ist. Auch das *Benzoylderivat* läßt sich leicht erhalten. — *p-Toluolhydroazoimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha$ - $\beta$ -*Naphtylenhydroazoimido-p-toluol*,  $C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6$ , wird analog dem o-Diazotoluolderivate dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, aus welchen es in lebhaft glänzenden, rothen, flachen, bei 116 bis 117° schmelzenden Prismen erscheint. Die *Salze* werden wie diejenigen des o-Derivates dargestellt und zeigen ebenfalls keine guten Eigenschaften. Das *Chlorhydrat*,  $C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6 \cdot HCl$ , bildet kleine, gelbe Nadelchen, das *Sulfat* ein rothbraunes Pulver, das *Bromhydrat* gelbe Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate der o-Verbindung dargestellte *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{17}N_3O$ , erscheint aus Eisessig in schönen, stark glänzenden, hellrothen, bei 145 bis 146° schmelzenden Nadelchen. — Die von Demselben aus *Diazophenolen* und  $\beta$ -*Naphtylamin* dargestellten Verbindungen sind größtentheils bereits früher<sup>1)</sup> besprochen worden. Das Derivat<sup>2)</sup> aus o-*Diazophenol* und  $\beta$ -*Naphtylamin* ist als o-*Oxybenzolhydroazoimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha$ - $\beta$ -*Naphtylenhydroazoimido-o-oxybenzol*,  $(OH)C_6H_4N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6$ , zu bezeichnen. Diese bei 192 bis 193° schmelzende Substanz ist in Wasser unlöslich. Das *Chlorhydrat*,  $(OH)C_6H_4N=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6 \cdot HCl$ , liefs sich

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1043. — <sup>2)</sup> Daselbst 1044.

entgegen der früheren Angabe Desselben<sup>1)</sup> erhalten, ebenso wie das *Sulfat*, und zwar in der oben für die Darstellung der entsprechenden Salze der Diazotoluolderivate beschriebenen Weise. Das salzsaure Salz bildet gelbe bis grünliche, sehr leicht zersetzliche, das Sulfat braungelbe, an der Luft schmutzigbraun werdende Nadelchen. — Das der obigen Verbindung isomere *p-Oxybenzolhydroazoimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha-\beta$ -*Naphtylenhydroazoimido-p-oxybenzol*,  $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=[-\text{NH}-, -\text{NH}-]=\text{C}_{10}\text{H}_6$ <sup>2)</sup>, liefert ebenfalls *Salze*, welche aber nicht näher untersucht wurden. — Von dem als *o-Anisolhydroazoimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha-\beta$ -*Naphtylenhydroazoimido-o-anisol*,  $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=[-\text{NH}-, -\text{NH}-]=\text{C}_{10}\text{H}_8$ , zu bezeichnenden Derivate aus *o-Diazoanisol* und  $\beta$ -*Naphtylamin*<sup>2)</sup> wurden *Salze* nicht dargestellt. — Behufs der Spaltung werden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des  $\beta$ -*Naphtylamins* in Eisessiglösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure gekocht, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. — Die Reduction der obigen *Hydroazoimidoverbindungen* kann durch Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür oder besser in essigsaurer, alkoholischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub bewerkstelligt werden. — Derselbe hat nach einer der von Zincke<sup>3)</sup> angegebenen Methoden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des  $\beta$ -*Naphtylamins* oxydirt. Zur Darstellung von *o-Toluolazimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha-\beta$ -*Naphtylenazimido-o-toluol*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=[-\text{N}-, -\text{N}-]=\text{C}_{10}\text{H}_6$ , wird am besten 1 g *o-Toluolhydroazoimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) in 15 g Eisessig gelöst, auf 40 bis 60° erwärmt und der Lösung eine solche von 1 g Chromsäure in wenig Wasser hinzugefügt. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die *Aximido-verbinding* als braungelbe Masse aus. Letztere bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle weisse, glänzende, flache, bei 98° schmelzende Nadeln, die von Alkohol, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen werden. Reductionsmittel scheinen ohne Einwirkung zu bleiben, ebenso wie schmelzendes Kaliumhydrat. Concentrirte Schwefel-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1044. — <sup>2)</sup> Daselbst 1045. — <sup>3)</sup> Daselbst 1046, 1048.

säure löst den Körper unverändert auf. — *p-Toluolazimidonaphtalin* ( $\alpha\beta$ ) oder  $\alpha\beta$ -*Naphtylenazimido-p-toluol*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{[} \text{---N---, ---N---} \text{]} = \text{C}_{10}\text{H}_6$ , läßt sich analog der o-Verbindung gewinnen, und zwar in besserer Ausbeute als diese. Dasselbe löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und bildet feine, weiße, bei  $147^\circ$  schmelzende Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper unverändert auf. Dieser verhält sich gegen Reducationsmittel wie das isomere o-Derivat. Indessen wird er durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $200^\circ$  verändert. Das mit Natronlauge gewaschene *Product* stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig weiße, asbestartige, bei  $101$  bis  $102^\circ$  schmelzende Nadeln von nicht basischem Charakter vor. — Die *Azimidoverbindungen* aus obigen *Diazotoluolderivaten* des  $\beta$ -*Naphtylamins* liefern, wenn dieselben (1 g) in Eisessig (15 g) gelöst und in der Siedehitze langsam mit einer heißen Lösung von Chromsäure (1 g) in wenig Wasser und Eisessig versetzt werden, beim Erkalten gelbe Ausscheidungen von Toluolazimidonaphtochinonen. Das *o-Toluolazimidonaphtochinon*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{[} \text{---N---, ---N---} \text{]} = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2$ , schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $217^\circ$ . Derselbe Körper entsteht, aber in geringerer Ausbeute, durch Oxydation der Hydroazoimidoverbindung in siedender Eisessiglösung mit Chromsäure. Er löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirt in schönen, gelben, glänzenden Nadeln. Wässrige Kalilauge nimmt die Substanz nicht auf, wohl aber alkoholische, und zwar unverändert in der Kälte, dagegen unter intensiver Rothfärbung, die beim Stehenlassen in Grün übergeht, beim Erhitzen. *p-Toluolazimidonaphtochinon*,  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{[} \text{---N---, ---N---} \text{]} = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2$ , erscheint aus Eisessig in glänzenden, gelben, leicht auch in Benzol, schwerer in Alkohol löslichen und bei  $214$  bis  $215^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das Verhalten gegen Alkalien ähnelt demjenigen des isomeren o-Derivates.

Th. Zincke und A. Th. Lawson<sup>1)</sup> machten Mittheilungen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1452.

über *o*-Amidoazoverbindungen und Hydroazoimidoverbindungen. Die betreffenden Untersuchungen wurden veranlaßt durch Beobachtungen, welche Dieselben und Sachs<sup>1)</sup> über das Verhalten der aus  $\beta$ -Naphthylamin und verschiedenen Diazosalzen entstehenden Verbindungen gemacht hatten. Die Auffassung der letzteren als Hydroazoimidoverbindungen<sup>2)</sup> erklärt jedenfalls am besten deren Verhalten bei der Oxydation<sup>2)</sup>. Indessen ist zu bedenken, daß, falls Amidoazoverbindungen vorliegen sollten, diese der *o*-Reihe angehören müßten, und daß durch die benachbarte Stellung der Amido- zur Azogruppe das eigenthümliche Verhalten der Körper veranlaßt sein könnte. Möglich wäre es aber auch, daß alle seither als *o*-Amidoazoverbindungen angesehenen Substanzen als Hydroazoimidoverbindungen aufzufassen seien. Die hier mitzutheilenden Untersuchungen über die *o*-Amidoazoverbindungen erstreckten sich zunächst auf das  $\alpha$ -Amidoazo-*p*-toluol,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NH_2_{[4]}N_{[3]}=N_{[4]}C_6H_4(CH_3)_{[1]}$ <sup>3)</sup>. Bei der Darstellung des letzteren aus der Diazoamidoverbindung des *p*-Toluidins genügt die Anwendung der zwei- bis dreifachen statt der vorgeschriebenen fünf- bis sechfachen Menge *p*-Toluidin, ohne daß dadurch die Ausbeute verringert wird. Der Körper ist einerseits nach Nölting und Witt<sup>4)</sup> leicht diazotirbar, wodurch er sich von den entsprechenden Verbindungen des  $\beta$ -Naphthylamins unterscheiden würde, und er verhält sich andererseits nach Zincke<sup>5)</sup> bei der Oxydation ganz ähnlich wie jene, indem er anscheinend eine Azoimidoverbindung liefert. Es wurde daher das Diazoderivat des *o*-Amidoazo-*p*-toluols — *o*-Diazoazo-*p*-toluol,  $C_7H_6(N_2)-N=NC_7H_7$  — näher untersucht, um zu erfahren, ob es in jeder Beziehung den gewöhnlichen Diazoverbindungen gleiche oder ob Abweichungen vorkämen, die für die Auffassung der *o*-Amidoazoverbindungen als Hydroazoimidoverbindungen verwerthbar seien. Es ergaben sich thatsächlich bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber den gewöhnlichen Diazoverbindungen. — Die Diazotirung des *o*-Amidoazo-*p*-toluols gelingt durch Behandeln der wässerigen

1) JB. f. 1885, 1038 bis 1048. — 2) Daselbst S. 1046 ff. — 3) JB. f. 1884, 838. — 4) JB. f. 1883, 787. — 5) JB. f. 1885, 1048.

Lösungen der Salze der Base mit salpetriger Säure oder mit Natriumnitrit. Die Abscheidung der reinen *Diazosalze* aus diesen Flüssigkeiten war nicht zu erreichen. Dagegen ergaben sich die Salze sehr leicht, als o-Amidoazo-p-toluol in wenig Alkohol gelöst, überschüssige Säure hinzugefügt und salpetrige Säure eingeleitet wurde; sie schieden sich dann beim Stehen der Flüssigkeit oder nach Zusatz von wenig Aether aus. Sie sind sämtlich intensiv orangegelb gefärbt und ziemlich beständig. Die *Diazoverbindungen* aus o-Amidoazo-p-toluol verhalten sich gegen Wasser, Alkohol und Jodwasserstoff insofern ähnlich den gewöhnlichen Diazokörpern, als eine Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintritt. Diese verläuft aber nicht glatt und liefert stets nur harzige, ölige Producte. Alkalien erzeugten mit den Diazoverbindungen aus o-Amidoazo-p-toluol unter Entwicklung von Stickstoff einen schwach bräunlichen Niederschlag, aus welchem seither nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte und der beim Trocknen regelmässig verharzte. — Um *schwefelsaures o-Diazoazo-p-toluol* zu erhalten, löst man 1 Thl. o-Amidoazo-p-toluol in 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure hinzu, kühlt mit Eis ab und leitet salpetrige Säure ein, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach Zusatz von Aether, häufig auch ohne diesen, scheidet sich das Salz in rothen, verfilzten Nadeln aus, welche sich in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether lösen. Beim Erhitzen der Krystalle auf etwa 100° tritt Zersetzung ein. Das Salz enthält Wasser und giebt dieses im Vacuum bei 50 bis 60° ab. — Zur Darstellung des *Nitrats* wird o-Amidoazo-p-toluol (1 Thl.) in Alkohol (5 Thln.) gelöst, Salpetersäure (5 Thle.) vom spec. Gewicht 1,2 hinzugefügt und unter guter Abkühlung salpetrige Säure bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit eingeleitet. Man fällt sodann das Diazosalz durch Salpetersäure aus und wäscht die Krystalle mit Aetheralkohol. Das Nitrat ist schwerer löslich als das Sulfat und läßt sich aus einer Lösung des letzteren oder des Chlorids durch Zusatz von Salpetersäure abscheiden. Es bildet feine, rothe Nadeln, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure in compactere Krystalle übergehen und beim Erhitzen verpuffen. — *o-Diazoazo-p-toluol-*



*chlorid*,  $C_7H_6=[-N=NCl, -N=NC_7H_7]$ , entsteht leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Thl. o-Amidoazo-p-toluol mit 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. concentrirter Salzsäure. Seine Abscheidung gelingt schwieriger als diejenige der anderen Salze. Es bildet rothe körnige Krystalle. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat* in gelben Nadelchen, welche 22,36 statt der berechneten 22,37 Proc. Platin enthielten. — Werden die genannten Salze des o-Diazoazo-p-toluols in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit überschüssigem Brom versetzt, so scheidet sich das *Perbromid*,  $C_7H_6=[-N_2 \cdot Br_2, -N=NC_7H_7]$ , in langen, tief rothen, goldglänzenden, dichroitischen Nadeln aus, welche beim Stehen der Flüssigkeit in compactere Krystalle übergehen. Der Körper schmilzt bei  $125^\circ$  und lässt sich bei vorsichtigem Operiren aus warmem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren. Wird das Perbromid in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so entweicht wenig Stickstoff und es scheidet sich das *Imid*,  $C_7H_6=[-N_3, -N=NC_7H_7]$ , des o-Diazoazo-p-toluols ab. Der Körper wird behufs der Reinigung in Aether gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und verdunsten lassen. Es scheidet sich alsdann der Körper in dicken, undurchsichtigen, gelbrothen, bei  $85^\circ$  schmelzenden Krystallen ab, die bei etwas höherer Temperatur verpuffen und dabei ein bei  $125^\circ$  schmelzendes, weißes, krystallinisches Sublimat ergeben. Letzteres erwies sich als identisch mit dem aus o-Amidoazotoluol durch Oxydation mit Essigsäure und Chromsäure erhaltenen Producte,  $C_7H_6N_3C_7H_7$  <sup>1)</sup>, welches jetzt als *Toluolazoimidotoluol* bezeichnet wird. Letzteres entsteht aus dem Imide beim Erhitzen nach der Gleichung  $C_7H_6=[-N_3, -N_2C_7H_7] = C_7H_6N_3C_7H_7 + N_2$ . Der nämlichen Spaltung unterliegt das Imid in Lösungen, wenn diese hoch genug erhitzt werden. Beim Kochen der Lösungen in Benzol oder Alkohol tritt fast keine Zersetzung ein; dagegen erfolgt beim Kochen derselben in Essigsäure sofort eine Entwicklung von Stickstoff und die Zersetzung geht vollständig vor sich. Beim

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1048.

Erkalten krystallisirt der Azoimidokörper aus. Auch beim Zusammenbringen des Imides mit concentrirter Schwefelsäure tritt die Zersetzung ein, und zwar unter Verpuffung. Langsam, aber gleichfalls vollständig, erfolgt die Reaction schon beim Aufbewahren des trockenen Imids. Durch Einwirkung primärer Amine ließen sich seither aus dem Perbromide des o-Diazoazo-p-toluols keine falsbaren Verbindungen erzeugen. Nur Aethylamin erzeugte neben der Azoimidoverbindung einen rothen, nicht krystallisirbaren Körper. — Die Diazosalze des o-Amidoazotoluols (auch das Perbromid) lassen sich sehr leicht durch wässerige, schweflige Säure, schwefligsaure Alkalien oder Zinnchlorür, am besten durch das letztere reduciren. Dabei entstehen keine *Hydrazine*, sondern es wird nur das Halogenatom oder der Säurerest des Diazosalzes durch ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die entstehende Verbindung theilt mit den Hydrazinen das Reductionsvermögen, ohne aber basische Eigenschaften zu besitzen. Um das Reductionsproduct zu erhalten, gießt man die alkoholische Lösung des Diazosalzes, wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure sich ergibt, in überschüssige, mit Alkohol versetzte Zinnchlorürlösung und erwärmt bis zur Entfärbung. Sodann wird etwas Wasser hinzugefügt und das auskrystallisirende Product aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Die sich so ergebende *Verbindung*,  $C_{14}H_{14}N_4$ , bildet lange, farblose oder schwach gelbliche, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $168^\circ$ . Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Chloroform, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht in heißem Alkohol. Der Körper krystallisirt aus heißer, concentrirter Salzsäure unverändert wieder aus. Mit Acetylchlorid resultirt das *Acetylderivat*,  $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)N_4$ , welches aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei  $132$  bis  $134^\circ$  schmilzt. Benzaldehyd, Amylnitrit, Chlorkohlensäureäther und Jodmethyl reagiren entweder nicht oder nur unter Verharzung auf jenes Reductionsproduct. Mit Brom geht letzteres in alkoholischer oder essigsaurer Lösung glatt in das obige Perbromid des o-Diazoazotoluols über. Selbst bei anhaltendem Kochen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung bleibt obiges Reductionsproduct unverändert. Ebensowenig wirkt sie-

dende Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 ein. Oxydationsmittel reagiren heftig auf die Substanz, ohne aber leicht glatte Umsetzungen hervorzurufen. Meistens resultiren unter Stickstoffentwicklung harzige Substanzen. Nur Silberoxyd ergab gute Resultate. Man löst jenes Reductionsproduct in Alkohol, erhitzt und setzt nach und nach so lange Silberoxyd hinzu, als noch Stickstoff entweicht. Aus der intensiv gelbroth gewordenen Flüssigkeit fällt Wasser ein gelbes Harz aus. Durch Lösen des letzteren in Alkohol, fractionirte Ausfällung mit Wasser, Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol u. s. w. ergab sich die Substanz in bräunlichrothen, leichten, bei 56 bis 58° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Blättchen. Ihre Eigenschaften und Zusammensetzung deuten auf ein *m-p*-Azotoluol,  $C_7H_7-N=N-C_7H_7$ , hin. Letzteres entsteht wahrscheinlich in der Weise, daß zunächst sich eine Diazoverbindung bildet, welche durch den Alkohol unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Aldehyd in Azotoluol übergeführt wird. — Werden die Salze des *o*-Diazo-*p*-toluols in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub versetzt, so findet auch ohne Säurezusatz eine sehr energische Einwirkung statt, indem Stickstoff und Aldehyd auftreten. Wasser fällt alsdann das obige *m-p*-Azotoluol aus. Zinnchlorür entfärbte sehr rasch die gelbrothe Lösung des letzteren und nach längerem Kochen trat auf Zusatz von Alkali Geruch nach Toluidin auf. — Wird von dem eigenthümlichen Verhalten der *o*-Diazo-*p*-toluolsalze bei der Reduction abgesehen, so könnte man diese Diazoverbindungen als nach der gewöhnlichen Weise zusammengesetzt ansehen. Es würde dann das Chlorid die Formel  $C_7H_6=[-N=NCl, -N=NC_7H_7]$ , das Perbromid die Formel  $C_7H_6=[-N(Br)-N(Br)Br, -N=NC_7H_7]$  und das Imid diejenige  $C_7H_6=[-N-N=N, -N=NC_7H_7]$  haben. Der

Uebergang des letzteren in das Toluolazoimidotoluol,  $C_7H_6=[-N-, -N-]=NC_7H_7$ , wäre gleichfalls erklärbar. Ein befriedigen-

der Ausdruck für das obige, bei 168° schmelzende Reductionsproduct  $C_{14}H_{14}N_4$  der Diazosalze läßt sich jedoch aus jenen Formeln nicht ableiten. Für den Körper  $C_{14}H_{14}N_4$  halten Die-

selben die Constitutionsformel  $C_7H_5=[\text{—N—NH—N}(C_7H_7)\text{—N—}]$  für die wahrscheinliche. Vielleicht haben die beschriebenen Diazoverbindungen eine analoge Constitution. Dann wäre das Imid nach der Formel  $C_7H_5=[\text{—N—N—N=N}(C_7H_7)\text{—N—}]$  zusammengesetzt. Die

Auffassung des o-Amidoazo-p-toluols als eine Hydroazoimidoverbindung,  $C_7H_5=[\text{—NH—N—NHC}_7H_7]$ , welche durch das Verhalten

des Körpers bei der Oxydation unterstützt wird, führt direct zu jener Anschauung der vorliegenden Diazoverbindungen. — Unter Umständen müßten auch die  $\beta$ -Naphthylaminderivate<sup>1)</sup> von *Diazosalzen* als o-Amidoazoverbindungen angesehen werden<sup>2)</sup>. Die  $\beta$ -Naphthylaminderivate würden sich aber von dem o-Amidoazotoluol dadurch unterscheiden, daß jene vorzugsweise als *Hydroazoimidoverbindungen* reagiren, das letztere hingegen mehr als eine o-Amidoazoverbindung. Wegen des leichten Zerfalls jener  $\beta$ -Naphthylaminderivate könnten dieselben auch *Diazoamidoverbindungen* sein. — Nach Zincke<sup>3)</sup> bilden die  $\beta$ -Naphthylaminderivate von *Diazosalzen*, entgegen den Angaben Lawson's<sup>4)</sup>, gut charakterisirte *Salze*, aber schwieriger als das o-Amidoazotoluol.

Th. Zincke und F. Rathgen<sup>5)</sup> berichteten über *Benzol- und Toluolazonaphthole* und die *isomeren Hydrazinverbindungen*. — Das bei der Reduction des  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazids<sup>6)</sup> mit Zinnchlorür entstehende Amidonaphthol<sup>6)</sup> ist  $\beta$ -Monoamido- $\alpha$ -naphthol. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat oder Chromsäure liefert dies, entgegen der früheren Angabe<sup>6)</sup>, nicht  $\beta$ -Naphtochinon, sondern  $\beta$ -Dinaphtochinon ( $\beta$ -Dinaphtyldichinon). — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzolazo- $\beta$ -naphthol<sup>7)</sup>,  $C_{10}H_5(N_2HC_6H_5)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$ , und das diesem isomere  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid<sup>6)</sup>,  $C_{10}H_5(N_2HC_6H_5)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$ , entstehen *Dinitro- $\beta$ -naphthol*,  $C_{10}H_5(NO_2)_{[\alpha]}(NO_2)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}$  (Schmelzpunkt 194°), resp. *Dinitro- $\alpha$ -naphthol*,  $C_{10}H_5(NO_2)_{[\alpha]}(NO_2)_{[\beta]}(OH)_{[\alpha]}$  (Schmelzpunkt 138°). Am besten geht die Reaction vor sich, wenn man die heißen

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1038, 1048. — <sup>2)</sup> Daselbst 1046. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1461 [1]. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1038 ff. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2482. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 872 ( $\beta$ -Naphtochinonhydrazid). — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 794; f. 1884, 873.

Lösungen der Verbindungen in Essigsäure vorsichtig mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 versetzt und sofort in Wasser gießt. Die entstehenden Dinitronaphtole lassen sich mit Hülfe der Baryumsalze reinigen. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam liefern das Benzolazo- $\beta$ -naphtol und das  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid in Alkalien lösliche Verbindungen. Alkali und Zinkstaub, sowie Schwefelammonium wirken ebenso. Die resultirenden farblosen Lösungen werden an der Luft dunkel und geben dann mit Säuren einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, der keine Azoverbindung ist. Auch die alkalische Lösung enthält keine Hydroazoverbindung. Bei jener Reduction entstehen vielmehr Amidonaphtol und Anilin. Ersteres wird in alkalischer Flüssigkeit sehr rasch zu einem in Alkali löslichen rothen Körper oxydirt, dessen Natur noch unbekannt ist. — Als Dieselben gemäß den Angaben Denaro's<sup>1)</sup> 1 Thl. salpetersaures Anilin und 1 Thl.  $\beta$ -Naphtol in alkoholischer Lösung (10 Thln.) mit 1,5 Thln. Kaliumnitrit versetzten und die nach etwa 12 Stunden gesammelten rothen, bei 134° schmelzenden Nadeln reducirten, entstand nur eine Verbindung:  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol und aus diesem durch Oxydation  $\beta$ -Naphtochinon. Die Mutterlaugen von jenen rothen Nadeln ergaben auf Wasserzusatz ebenfalls nur das bei 134° schmelzende Product ( $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphtol<sup>2)</sup>). Die Angaben Denaro's sind hiernach zu berichtigen. — Dieselben haben auch die den Benzolazonaphtolen und Naphtochinonphenylhydraziden entsprechenden *p*- und *o*-Toluolderivate dargestellt. Während *p*- und *o*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol mit den *p*- und *o*-Tolylhydraziden des  $\alpha$ -Naphtochinons identisch sind, sind dagegen *p*- und *o*-Toluolazo- $\beta$ -naphtol mit den *p*- und *o*-Toluolhydraziden des  $\beta$ -Naphtochinons isomer. Das Verhalten dieser Toluolderivate gleicht im Allgemeinen demjenigen der Benzolderivate; indessen lassen sich die in Alkali löslichen  $\alpha$ -Derivate der ersteren sehr leicht durch Behandeln mit Baryumhydrat völlig in Alkalien unlöslich machen, was bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen nicht gelang. — *p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol,  $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$ ,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1070. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 794; f. 1884, 873.

wird in rohem Zustande analog dem entsprechenden Benzol-derivate<sup>1)</sup> erhalten. Jedoch kann man das Rohproduct nicht wie bei jenem durch Lösen in Barytwasser reinigen, weil es hierdurch in der Wärme rasch unlöslich gemacht wird. Man löst daher das Rohproduct in kalter verdünnter Natronlauge, fällt durch Säure und krystallisirt um, oder man löst in heißem, etwas Alkali enthaltendem Alkohol, kocht mit Thierkohle und versetzt in der Hitze mit Essigsäure, wonach beim Erkalten der Körper sich ausscheidet. Das schliesslich noch aus heißem Nitrobenzol oder Anilin umkrystallisirte p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthol bildet dunkelrothe, schön metallglänzende, bei 208° unter Zersetzung schmelzende Blättchen. Es löst sich leicht in Aceton, heißem Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol. Das durch Behandeln mit Baryumhydrat entstehende unlösliche Product wird durch alkoholische Kalilösung theilweise wieder in die lösliche Verbindung zurückverwandelt. Aehnlich wie Baryumhydrat wirkt das Sonnenlicht auf p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthol in Toluol- oder Alkohollösungen. — *Benzolazo- $\alpha$ -naphthol*<sup>2)</sup> wird durch Baryumhydrat erst bei längerer Einwirkung unlöslich gemacht. — Eine Lösung von p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthol in Essigsäure oder Aceton ergab mit Brom kein Bromsubstitutionsderivat. Salpetersäure erzeugte Dinitro- $\alpha$ -naphthol vom Schmelzpunkt 139°. Das p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthol bildet mit Mineralsäuren *Salze*, welche sich in bläulichgrünen, schön metallglänzenden Blättchen oder als Pulver abscheiden, wenn man die heisse essigsäure Lösung des Azokörpers mit den betreffenden Mineralsäuren versetzt. Wasser zersetzt diese Salze nur langsam, Alkohol oder Essigsäure dagegen rasch. Das *Chlorhydrat*,  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HCl$ , verliert beim Aufbewahren einen Theil der Säure, ohne sein Aussehen zu verändern. Ebenso verhält sich das *Bromhydrat*,  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HBr$ . Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind leicht in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* stellt schöne, gelbrothe Nadeln vor. Es ist nicht rein zu erhalten. Die Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl und Bromäthyl leicht die Ester. Der *Aethyläther*,  $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_5)$ ,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 871. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 794; f. 1884, 872.

erscheint aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in großen, tiefrothen Krystallen, aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°. Der *Methyläther*,  $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$ , ähnelt sehr dem vorigen Körper und schmilzt bei 103 bis 104°. In Eisessig oder Alkohol gelöst, geben beide Aether mit Salzsäure sehr unbeständige Verbindungen, welche in cantharidengrünen Nadeln ausfallen und an der Luft rasch roth werden. Das leicht lösliche *Acetylderivat*,  $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_3O)$ , erscheint aus Benzin in feinen, gelblichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln. — *o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol*,  $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$ , stellt man am besten durch Lösen von reinem schwefelsaurem o-Diazotoluol (21 g) in Wasser (30 g) und Eingießen in eine Lösung von  $\alpha$ -Naphtol (14 g) in Alkohol (50 g) dar. Es scheidet sich dann beim Stehen das Azoderivat krystallinisch ab. Dasselbe wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt und aus Benzol und 66 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet rothe, glänzende, bei 144 bis 146° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin lösen. Die dunkelrothen Lösungen werden durch starke Säuren unter Bildung von *Salzen* blau gefärbt. Salpetersäure erzeugt Dinitro- $\alpha$ -naphtol. Salzsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoff bilden dunkelblaue, metallglänzende Salze, die zersetzlicher zu sein scheinen als bei der p-Verbindung. Der *Aethyläther*,  $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_5)$ , erscheint in rothen, blätterigen Krystallen oder dicken dunkleren Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Er löst sich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol und Methylalkohol. Der *Methyläther*,  $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$ , bildet feine, rothbraune, schön goldglänzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche und bei 93° schmelzende Nadeln. Diese Aether geben mit Salzsäure sehr unbeständige *Salze*. — Das mit dem obigen p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol identische *p-Tolylhydrazid* des  $\alpha$ -Naphtochinons ( *$\alpha$ -Naphtochinon-p-tolylhydrazid*) bereitet man durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von  $\alpha$ -Naphtochinon in viel Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem p-Tolylhydrazin in wässriger Lösung und Ausfällen der Verbindung mit Wasser nach 24stündiger Einwirkung. — Bei der Darstellung



des *o*-Tolyldhydrazides des  $\alpha$ -Naphtochinons ( $\alpha$ -Naphtochinon-*o*-tolyldhydrazid) wird im Uebrigen wie oben verfahren, aber auf 1 Thl. des Chinons sofort etwa 1,5 Thle. und nach einigen Stunden noch etwa  $\frac{1}{3}$ , bis  $\frac{1}{2}$  Vol. concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das hierdurch abgeschiedene salzsaure Salz löst man in Aether, fällt es durch Salzsäuregas wieder aus, zerlegt dasselbe und krystallisirt das freie Hydrazid um. — Das analog dem Benzolazo- $\beta$ -naphthol bereitete und aus Eisessig sowie Benzol umkrystallisirte *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$ , bildet granatrothe, dicke Nadeln oder Tafeln mit schönem, grünem Metallglanze. Es schmilzt bei 134 bis 135°, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, nicht in kalter und sehr schwer in heißer, verdünnter Natronlauge. Die Salze mit Säuren sind sehr unbeständig. Das Chlorhydrat scheidet sich aus der heißen essigsauen Lösung des Azokörpers auf Zusatz von viel Salzsäure in grünglänzenden Nadeln ab, die schon an der Luft sofort die Säure verlieren. In essigsaurer Lösung ergiebt der Azokörper mit Brom ein Dibromid,  $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$ , welches sehr schwer in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in etwas Natriumhydrat enthaltendem Alkohol löslich ist und feine, rothe, bei etwa 190° schmelzende Nadeln bildet. Salpetersäure führt in essigsaurer Lösung das *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol in Dinitro- $\beta$ -naphthol (Schmelzpunkt 194°) über. — *o*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$ , ähnelt sehr der *p*-Verbindung und wird wie diese bereitet. Es erscheint aus Eisessig oder Benzol in feinen, goldglänzenden, rothen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 131°, welche sich gegen Alkalien und Säuren wie die *p*-Verbindung verhalten. Mit Salpetersäure giebt der Körper Dinitro- $\beta$ -naphthol, mit Brom ein Monobromid,  $C_{17}H_{12}BrN_2O$ , welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist und in rothen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bromderivat gab mit Salpetersäure in geringen Mengen ein bei 175 bis 177° schmelzendes, bromhaltiges Product. —  $\beta$ -Naphtochinon-*p*- und -*o*-tolyldhydrazid,  $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$ , wurden wie das  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid<sup>1)</sup> dargestellt, nämlich durch Einwirkung

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 872.

einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem p- resp. o-Tolyhydrazin auf in Essigsäure gelöstes  $\beta$ -Naphtochinon und späteren Wasserzusatz. Die beiden Körper gleichen der entsprechenden Benzolverbindung. Sie unterscheiden sich von den sehr ähnlichen, isomeren Toluolazo- $\beta$ -naphtholen dadurch wesentlich, daß sie leichter als diese in verdünnter Natronlauge löslich sind und mit Säuren schwerer Salze bilden. Indessen werden die essigsauren Lösungen auf Zusatz von viel Salzsäure blauviolett und scheiden blauviolette, an der Luft sehr rasch roth werdende Nadeln ab. Bei der Reduction geben jene Hydrazide  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphthol, mit Brom in essigsaurer Lösung *Dibromide* und mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 und Essigsäure bei vorsichtiger Behandlung Dinitro- $\alpha$ -naphthol (Schmelzpunkt 136°). Das  $\beta$ -Naphtochinon-p-tolyhydrazid krystallisirt aus Benzol und Alkohol in feinen, glänzenden, hochrothen, bei 145° schmelzenden Nadeln, die leicht von Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer von Benzin aufgenommen werden. Das *Dibromid*,  $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$ , stellt intensiv rothe, bei 236° schmelzende, schwer lösliche Nadeln vor.  $\beta$ -Naphtochinon-o-tolyhydrazid bildet rothe, goldglänzende, bei 156° schmelzende und in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blättchen. Das *Dibromid*,  $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$ , gleicht dem vorigen. Es schmilzt bei 254°. — Alle  $\beta$ -Naphtochinonhydrazide ergaben sich in unbefriedigender Ausbeute, weil stets nebenher  $\beta$ -Dinaphtyldihydrochinon gebildet wurde, und zwar in bemerkenswerther Menge. — In entsprechender Weise scheint bei der Darstellung der  $\alpha$ -Naphtochinonhydrazide  $\alpha$ -Dinaphtyldihydrochinon aufzutreten. — Derjenige Theil dieser Abhandlung, welcher über p- und o-Toluolazo- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphthol und die isomeren Hydrazinverbindungen handelt, hat als Material für die Dissertation F. Rathgen's<sup>1)</sup> gedient, welche genauere Angaben über die befolgten Darstellungsmethoden und über die Eigenschaften der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper enthält. Nachzutragen ist im Wesentlichen Folgendes: Zur Darstellung des p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthols wurde einerseits p-Toluidin

---

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

(80 g) in wenig Alkohol gelöst, ein geringer Ueberschufs an Salzsäure hinzugefügt, andererseits  $\alpha$ -Naphtol (108 g) in Natronlauge gelöst und durch Neutralisiren mit einer Säure wieder ausgefällt, das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit Wasser (etwa 12 Liter) verdünnt und die eben sauer reagirende, durch hineingeworfene Eisstücke abgekühlte Mischung allmählich mit einer schwach angesäuerten Lösung von Natriumnitrit (58 g) diazotirt. Ist die zu diazotirende Flüssigkeit neutral oder zu stark sauer, so tritt im ersteren Falle keine Reaction ein und im letzteren ergibt sich eine viel geringere Ausbeute, indem grösstentheils in Natronlauge unlösliches Product entsteht. Das Rohproduct der glatt verlaufenen Reaction wird dem in der obigen Abhandlung beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen. Das reine p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol löst sich in der Wärme fast vollständig in Barytwasser, leicht in Aceton, Nitrobenzol und Anilin, schwerer in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aether, fast nicht in Benzol. Die intensiv gelbrothen Lösungen werden auf Zusatz von starken Mineralsäuren blauröth bis dunkelviolet. Das *Sulfat* ergab sich durch Versetzen der Acetonlösung mit Schwefelsäure als krystallinischer dunkelvioletter Niederschlag. Zur Darstellung des *Aethyläthers* löst man 5 g p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol in 10 g absolutem Alkohol und 10 g 5 Procent Natrium enthaltendem Natriumäthylat, setzt 10 g Bromäthyl hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohre mehrere Stunden im Wasserbade. Der Aether erscheint aus Alkohol in rothen, kammförmig angeordneten, dichroitischen Nadeln (Schmelzpunkt 126 bis 127°), welche sich leicht in Benzol, Nitrobenzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol lösen. Der *Methyläther* wurde analog der vorigen Verbindung, aber in der Kälte dargestellt. Er erscheint aus Benzol unter Zusatz von absolutem Alkohol in grossen, rothen Nadeln (Schmelzpunkt 103 bis 104°), die sich leicht in Eisessig, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol lösen. Zur Darstellung des *Acetylderivates* (Schmelzpunkt 101 bis 102°) erhitzt man p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol acht Stunden mit Acetanhydrid und Acetylchlorid im Wasserbade in geschlossenem Rohre, fällt mit Wasser, krystallisirt aus Alkohol und aus Essigsäure um und trennt die Acetylverbindung von

noch beigemengtem p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol durch Benzin, welches nur die erstere und zwar leicht aufnimmt. — Das o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtol löst sich ferner leicht in Methylalkohol, Aether und Aceton. Auch Natronlauge oder Barytwasser nehmen es auf. — Die sehrschwierige Darstellung des  $\alpha$ -Naphtochinon-o-tolylhydrazides gelang in befriedigender Weise nach folgender Vorschrift. 5 g  $\alpha$ -Naphtochinon wurden in Eisessig gelöst, in der Kälte eine wässerige Lösung von 5 g salzsaurem o-Tolylhydrazin und ferner 5 ccm Salzsäure und nach einigen Stunden eine weitere, reichliche Menge concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so daß sich innerhalb eines halben Tages ein beträchtlicher Theil des Hydrazides als Chlorhydrat abschied. Das abfiltrirte Salz verlor an der Luft fast den ganzen Salzsäuregehalt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das ausfallende Salz wieder an der Luft liegen lassen. Das Chlorhydrat war ein dunkelblauer feiner Niederschlag.

C. Bindewald's<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon und über Benzolazo- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphtol sind schon früher<sup>2)</sup> besprochen worden. Die früher als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid bezeichneten Körper werden jetzt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid genannt. — Zur Darstellung des Benzolazo- $\alpha$ -naphtols<sup>3)</sup> wurde  $\alpha$ -Naphtol (25 g) in Aetznatron (7 g) und Wasser (2 Litern) gelöst, die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt, ohne zu filtriren, eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Anilin (22,4 g) und unter Kühlen eine 20 procentige Lösung von Natriumnitrit (12,5 g) hinzugefügt. Das rohe Benzolazo- $\alpha$ -naphtol suspendirte Er in Wasser und brachte es nach Zusatz von Barytwasser durch Erwärmen in Lösung, wobei eine grofse Menge harziger Körper zurückblieb. Das aus dem Filtrate durch Essigsäure gefällte, sodann in Alkohol und wenig Aetzkali gelöste, durch schwaches Ansäuern mit Eisessig niedergeschlagene und schließlich aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirte Product zeigte die von

---

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Marburg 1886. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 871 (Zincke und Bindewald). — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 793; f. 1884, 871.

Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Es erscheint aus Alkohol in kleinen, tiefdunkelrothen Nadeln mit blauem, metallischem Reflex, aus Benzol in metallglänzenden, flachen Nadeln oder Blättern, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Es schmilzt, wie das mit ihm identische  $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazid<sup>1)</sup>, bei 206° unter Zersetzung. —  $\beta$ -Naphtochinonphenylhydrazid<sup>2)</sup> erscheint aus heissem Alkohol in langen, dunkelrothen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Ein *Acetyl*derivat konnte im Gegensatz zu früheren Angaben Zincke's<sup>3)</sup> nicht erhalten werden. Anilin löste das Hydrazid in der Wärme auf, wirkte aber selbst in Gegenwart von Essigsäure nicht auf dasselbe ein. Auch Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid reagierten nicht mit dem Hydrazide.

C. Ris<sup>4)</sup> hat aus *Brenzkatechin* und *o*-Phenylendiamin das *Phenazin* (*Azophenylen*<sup>5)</sup>,  $C_{12}H_8N_2$ , dargestellt. — Um *o*-Phenylendiamin in grösseren Mengen zu erhalten, wird *o*-Nitroanilin<sup>6)</sup> mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt u. s. w. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. der theoretischen an constant bei 250 bis 251° siedender Base. — Zur Gewinnung des Phenazins erhitzt man gleiche Theile *o*-Phenylendiamin und Brenzkatechin 30 Stunden lang auf 200 bis 210°, kocht die blätterige Reaktionsmasse mit Wasser aus und unterwirft sie dann der Sublimation. Das so bereitete Phenazin bildet lange, hellgelbe, glänzende, spiefsförmige Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol bei 171° schmelzen. Die Eigenschaften des Phenazins und *Hydrophenazins* entsprechen völlig denjenigen des Azophenylens,  $C_6H_4=[\text{---N---,---N---}]C_6H_4$ , und des *Hydroazophenylens* von Claus<sup>5)</sup>. Ris hält dafür, daß bei der Reaction zwischen *o*-Phenylendiamin und Brenzkatechin zuerst das Hydrophenazin (Hydroazophenylen) entstehe, aus welchem das Phenazin durch Abspaltung von Wasserstoff leicht hervorgeht. — Aus der Mischung der heissen Benzollösungen gleichmolekularer Mengen Pikrinsäure

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 871. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1002; f. 1884, 872. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1002. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2206. — <sup>5)</sup> JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f. — <sup>6)</sup> Dieser JB. S. 798.

und Phenazin krystallisirt beim Erkalten das *Pikrat*,  $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , in langen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die bei etwa  $160^\circ$  zusammensintern und zwischen  $180$  und  $190^\circ$  schmelzen. Das Pikrat löst sich schwer in kaltem Benzol, leichter in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und fast nicht in Petroleumäther. — Das *Phenazin* entsteht auch direct beim Erhitzen von *o-Monoamidophenol*. — Das aus der salzsauren Lösung des Phenazins durch Platinchlorid abgeschiedene *Chloroplatinat* erwies sich identisch mit dem *Platindoppelsalze*,  $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , des *Azophenylens* von Claus (a. a. O.).

A. Bernthsen<sup>1)</sup> constatirte eine pyrogene Bildung des *Phenazins* (*Azophenylens*),  $C_6H_4 = \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} = C_6H_4$ <sup>2)</sup>. Dasselbe findet sich, im Gegensatz zu Seinen früheren<sup>3)</sup> Angaben, unter den Zersetzungsproducten des Anilindampfes beim Hindurchleiten durch glühende Röhren neben dem Isobenzidin<sup>3)</sup> vor. Zur Isolirung des Phenazins wird das zähe, schwarze, basische Reactionsproduct wiederholt mit mäßig verdünnter, heißer Salzsäure ausgezogen, die braune Lösung mit Ammoniak gefällt, mit Aether extrahirt und der erhaltene Auszug wiederholt mit schwacher Salzsäure durchgeschüttelt, um die stärker basischen Substanzen zu entfernen. Die nunmehr gebliebene ätherische Lösung ergab durch Verjagen des Aethers, Ausziehen mit heißer, verdünnter Salzsäure, Filtriren in der Kälte, Füllen mit Ammoniak und Sublimation des Niederschlages das Phenazin in geringer Menge, aber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Derselbe und H. Schweitzer<sup>4)</sup> besprachen das *Phenazin* (*Azophenylen*<sup>5)</sup> als Muttersubstanz von *Farbstoffen* der *Toluylenrothgruppe*. — Sie erhielten aus dem *Toluylenroth*,  $C_{15}H_{16}N_4 \cdot HCl$  (*Neutralroth*), von Witt<sup>6)</sup> in nachfolgender Weise das *Methyl-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3256. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; dieser JB. S. 1066. — <sup>3)</sup> Derselbe, dieser JB. S. 875. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2604; Ann. Chem. 236, 332. — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 1066. — <sup>6)</sup> JB. f. 1879, 1174 f.

*phenazin*,  $C_6H_4=[\text{—}\underset{\text{[ ]}}{\text{N—}},\text{—}\underset{\text{[ ]}}{\text{N—}}]C_6H_3(CH_3)$ <sup>1)</sup>. Es ergab sich, daß aus dem Toluylenroth, welches durch Reaction von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf *m*-Toluylendiamin und Oxydation des so gebildeten Toluylenblau's,  $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HCl$ <sup>2)</sup>, entsteht, eine Amidogruppe mit Hülfe von salpetriger Säure eliminirt werden kann, wodurch eine dem Eurhodin<sup>3)</sup> sehr ähnelnde Verbindung,  $C_{15}H_{15}N_3$ , resultirt. Diese bildet schöne, granatrothe, grün glänzende Nadeln oder flache Prismen und hat schwach basischen Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe, die beim Verdünnen durch Grün in Blau und Violett übergeht. Die alkoholische Lösung ist roth, die ätherische gelbroth mit schön goldgelber Fluorescenz. Der Körper ist unzersetzt sublimirbar. Es liegt *Dimethylamidomethylphenazin*,  $N(CH_3)_2C_6H_3=[\text{—}\underset{\text{[ ]}}{\text{N—}},\text{—}\underset{\text{[ ]}}{\text{N—}}]C_6H_3(CH_3)$ , vor. — Führt man die gemeinschaftliche Oxydation von *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) und *m*-Toluylendiamin (1 Mol.) aus, so entsteht zunächst ein *einfachstes Toluylenblau*,  $H_2N-C_6H_4-N-NH-C_6H_2(CH_3)NH_2$ , und aus diesem durch Oxydation ein einfachstes *Toluylenroth*,  $C_{13}H_{14}N_4 \cdot HCl$ , welches zwei Amidogruppen enthält. Werden diese mit Hülfe von Natriumnitrit u. s. w. entfernt, so resultirt das *Methylphenazin*. — Danach ist das letztere die Muttersubstanz der *Farbstoffe* der *Toluylenrothgruppe*. Nach Bernthsen geht die Bildung des Toluylenroths (*Dimethyldiamidomethylphenazins*) nach den folgenden beiden Gleichungen vor sich:  $(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_4NH_{2[1]} + C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 - 4H = (CH_3)_2N_{[4]}C_6H_4 - [\text{—}_{[1]}N_{[5]}-\text{—}, NH_{[4]}-\text{—}] = C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}$  (Toluylenblau<sup>4)</sup>) und  $(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_3(H) - [\text{—}_{[1]}N_{[5]}-\text{—}, N(H)_{[4]}-\text{—}] = C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]} - 2H = (CH_3)_2N_{[4]}C_6H_3 = [\text{—}_{[1]}N_{[5]}-\text{—}, \text{—}_{[2]}N_{[4]}-\text{—}] = C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$  (Toluylenroth). Das *Leukotoluylenroth* hat die Formel  $(CH_3)_2NC_6H_3 = [\text{—}NH-\text{—}, \text{—}NH-\text{—}] = C_6H_2(CH_3)NH_2$ . Die Constitution ist analog

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1072 f. (Merz, Methylphenazin). — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 1174 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 2229 (Witt). — <sup>4)</sup> Witt, JB. f. 1879, 1174; vgl. auch Nietzky, JB. f. 1883, 1814.



derjenigen des *Leukomethylenblau's*, *Leukothionins* (Leukobase des Lauth'schen Violetts) u. s. w. Die Rolle des Schwefels in der Methylenblaugruppe kommt in den Leukoverbindungen der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe einer Imidogruppe zu. — Auch die zum Toluylenroth in nächster Beziehung stehenden *Safranine* hält Bernthsen für *Phenazinderivate*. — Zur Ausführung der Diazotirung u. s. w. des Witt'schen<sup>1)</sup> Toluylenrothes wird letzteres (50 g) unter Erhitzen in 15 bis 20 Thln. Alkohol mit Zusatz von so viel concentrirter Schwefelsäure gelöst, daß die Flüssigkeit anfängt, violett zu werden, in die erkaltete und noch mit Eis abgekühlte Lösung eine concentrirte Auflösung von Natriumnitrit (30 g) eingetragen und die nunmehr blaue Flüssigkeit nach einigem Stehen langsam auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Stickstoff entweicht und die Flüssigkeit schön violett wird. Nach Beendigung der Reaction verjagt man die Hauptmenge des Alkohols durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Alkali. Das in kleinen, dunkelrothen, broncegrün glänzenden Blättern oder Nadeln niederfallende *Dimethylamidomethylphenazin*,  $C_{15}H_{13}N_3 = N(CH_3)_2 - C_6H_3 = \text{---} N \text{---}, \text{---} N \text{---} = C_6H_3(CH_3)$  (siehe oben), wird öfters aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es löst sich sehr schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, viel schwerer in Aether. Der Körper schmilzt bei 170 bis 171° und sublimirt später größtentheils unzersetzt in schönen, rothen, grün glänzenden Nadelchen. Bei längerer Einwirkung reduciren Zinnchlorür und Salzsäure das Dimethylamidomethylphenazin, wobei farbloses *Dimethylamidomethylhydrophenazin* entsteht. Letzteres läßt sich leicht wieder zurückoxydiren und löst sich in Aether oder verdünnten Säuren. Als Farbstoff hat das Dimethylamidomethylphenazin wegen seines zu schwach basischen Charakters keine Bedeutung. Es färbt die Faser je nach den Umständen violett bis lachsroth. — Zur Darstellung des einfachsten *Toluylenblau's* (siehe oben) oder *Amidomethylindoamins*,  $N = \text{---} C_6H_4NH_2, \text{---} C_6H_3(CH_3, NH, NH_2) \text{---}$ , löst man

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 1174.

54,3 g salzsaures *p*-Phenylendiamin und 58,2 g salzsaures *m*-Toluyldiamin in 18 Litern Wasser, setzt 600 g essigsaures Natrium und allmählich unter Kühlen 750 g officinelle Eisenchloridlösung hinzu. Das salzsaure Amidomethylindoamin scheidet sich rasch und in guter Ausbeute in schwarzen Blättchen aus, die grünen Oberflächenglanz zeigen. Ein Rest des Farbstoffes wird durch Kochsalz ausgefällt. Der Körper löst sich leicht in Wasser mit blauvioletter Farbe, welche nicht durch Essigsäure, aber durch Mineralsäuren in Braunroth übergeführt wird. Natronlauge fällt die Farbbase als dunkle, amorphe Masse. Beim Kochen der wässerigen Lösung geht die blauviolette Farbe in Roth über, indem die Leukoverbindung des Blau's entsteht. — Zur Darstellung des einfachsten Toluylenroths wird das Chlorhydrat des einfachsten Toluylenblau's in 15 Litern Wasser gelöst, etwas Salzsäure hinzugesetzt und unter Hindurchleiten von Luft (einen Tag lang) gekocht, bis eine Probe auf Filtrirpapier einen rein rothen Fleck giebt, dessen farbloser Rand durch essigsaures Eisenoxyd nicht mehr blau gefärbt wird. Aus dem erkalteten Filtrate wird der Farbstoff durch Kochsalz niedergeschlagen und darauf umkrystallisirt. Er stellt alsdann kleine, rothe, schwach grün glänzende Nadeln oder Prismen von der Formel  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot HCl$  des salzsauren Diamidomethylphenazins vor. Der Körper ähnelt sehr dem gewöhnlichen salzsauren Toluylenroth, ist aber von etwas gelblicherer Nüance. Beim Lösen in concentrirten Säuren und nachfolgendem Verdünnen zeigt er dieselben schönen Färbungen wie das Toluylenroth. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist schön königsblau und wird beim Verdünnen zunächst violett, dann roth. Die freie Farbbase löst sich ziemlich leicht in heißem, schwerer in kaltem Alkohol und hinterbleibt beim Verdunsten in grün glänzenden Krusten. Die alkoholische Lösung ist roth und fluorescirt stark gelbgrün, ebenso wie diejenige des Sulfats. — Behufs der Diazotirung des „einfachsten Toluylenroths“ oder salzsauren Diamidomethylphenazins wurde zunächst durch Ammoniak die Base ausgefällt, diese nach dem Filtriren und Abpressen in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung bis zur Violettfärbung angesäuert und langsam in der Kälte mit

überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen entwich Stickstoff. Aus der kalt filtrirten Flüssigkeit ergab sich durch Verjagen des meisten Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Fällern des Filtrats mit Ammoniak und Umkristallisiren aus Alkohol das *Methylphenazin* von Merz<sup>1)</sup>. Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Sehr charakteristisch ist die folgende Reaction. Zinnchlorür erzeugt in der verdünnten, salzsauren Lösung einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in gekrümmten, grünen Nadeln wieder abscheidet. Auch in sehr verdünnten Lösungen entsteht noch eine Grünfärbung. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung einer complicirteren *Hydroverbindung*. Nach Bernthsen und Schweitzer ist dieses Methylphenazin unzweifelhaft<sup>2)</sup> das nächst höhere Homologe des Claus'schen<sup>3)</sup> Azophenylens (Phenazins). Beide Körper sublimiren leicht in hellgelben Nadeln, lösen sich in Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, vereinigen sich mit Brom und geben analoge *Platin-, Gold-, Quecksilber-* u. s. w. *Doppelsalze*. *Silbernitrat* erzeugt mit beiden Körpern gelbe, in der Hitze lösliche und beim Erkalten in Blättchen auskristallisirende Niederschläge. Auch das Verhalten gegen Zinnchlorür ist beim Azophenylen und Methylphenylazin das gleiche. — Wenn bei der Diazotirung des *einfachsten Toluylenroths* statt überschüssigen Natriumnitrits nur 1 Mol. des letzteren angewendet wird, so wird im Wesentlichen nur eine einzige Amidogruppe eliminirt und es entsteht *Monoamidomethylphenazin*,  $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3=[\text{—N—}, \text{—N—}]=\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ , welches dem obigen Dimethylamidomethylphenazin sehr ähnelt, aber eine rothe, salzsaure Lösung giebt. Die Verbindung sublimirt in orangefarbenen Nadeln und zeigt in ätherischer Lösung starke, grünlichgelbe Fluorescenz. — Beim Kochen des *Methylphenazins* mit rauchender Salpetersäure entsteht eine gelbe *Verbindung*

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1072 f. — <sup>2)</sup> Siehe Merz (a. a. O.) — <sup>3)</sup> JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; dieser JB. S. 1066; Bernthsen, daselbst S. 1067.

von saurem Charakter, die in Ammoniak löslich ist. Der ungelöst bleibende Rückstand lieferte bei nachfolgender Oxydation sehr geringe Mengen eines rothen *Farbstoffes* vom Charakter der *Phenazinfarbstoffe*. — Werden *p*- und *m*-*Phenylendiamin* zusammen oxydirt, so entsteht nicht das erwartete, dem einfachsten Toluylenblau analoge *Amidoindoamin*, sondern die Reaction verläuft nicht glatt.

Nach V. Merz<sup>1)</sup> wirken die *aromatischen Monoamine* viel leichter auf mehrwerthige als auf einwerthige *Phenole* ein. Derselbe hat weiter auch die Umsetzungen *mehrwertiger Amine* mit Phenolen studirt, und zwar namentlich diejenigen der beiderseitigen *o*-Verbindungen. In dieser Weise gelangt man zu den Hydroverbindungen einer neuen Körperklasse, der sogenannten *Phenazine* oder *Diphenylenazine*, deren erster Repräsentant, das Phenazin, die Formel  $C_6H_4 = \begin{array}{c} \text{---} N \text{---} \\ \text{---} N \text{---} \end{array} = C_6H_4$  haben würde. — J. Klingel

und später C. Ris untersuchten zunächst die Einwirkung des *Brenzkatechins*,  $C_6H_4(OH)_{2[1,2]}$ , auf *o*-*Toluylendiamin* ( $CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$ ). Erhitzt man äquimolekulare Mengen der beiden Körper in geschlossenem Rohre auf weniger als 200°, so resultirt eine Molekülverbindung — *Brenzkatechin - o - Toluylendiamin*,  $C_6H_6O_2 \cdot C_7H_{10}N_2$  —, die aus Petroleumäther in weissen, bei 78° schmelzenden Nadelchen krystallisirt. Bei Steigerung der Temperatur auf 200 bis 220° erfolgt unter Wasserabspaltung eine langsam verlaufende Reaction. Nach 50stündiger Einwirkung wurde die blätterige Reaktionsmasse mit warmem Wasser ausgewaschen und sodann in heissem Weingeist gelöst. Die dunkel gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Wasser zunächst eine schwarze flüssige Masse, dann hellere Flocken. Aus dem heissen Filtrate krystallisirten hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°, die sublimirbar sind, mit Wasserdampf schwer, für sich nicht ganz unzersetzt, bei etwa 350°, destilliren. Die Dämpfe des Körpers reizen die Schleimhäute. Kaltes Ligroin und selbst kochendes Wasser nehmen den Körper nur sehr schwer, die sonstigen gebräuchlichen Lösungsmittel aber leicht auf. Der Analyse nach

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 725.

war derselbe nicht das erwartete *Dihydroderivat* des *Methylphenazins*, sondern letzteres selbst,  $C_6H_4=[\underset{\text{└───┘}}{-N-, -N-}]=C_6H_3(CH_3)$ .

Die Verbindung hat basischen Charakter und löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blutroth gefärbt. Aus derjenigen in verdünnter Salzsäure fällt Platinchlorid in hellgelben Blättchen ein *Platindoppelsalz* aus, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Weingeist röthlichgelb wird, bei 100 bis 120° das Krystallwasser abgibt und dann der Formel  $(C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  entspricht. Das direct ausgefällte Salz enthält 6, das aus Weingeist krystallisirte 3 Moleküle Wasser. Das *Pikrat*,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , löst sich schwer in kaltem Benzol und erscheint aus heisser Lösung in gelben kugeligen Krystallaggregaten, welche unter Zersetzung bei etwa 168° schmelzen. Eine kalte, mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Methylphenazins gesteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zu einem Brei von weissen, silberglänzenden Blättchen. Die Reindarstellung dieses Körpers ist schwierig, weil sich derselbe an der Luft leicht verändert. Merz hält ihn für das *Dihydromethylphenazin* und vermuthet, dafs dieses auch bei der Einwirkung des Brenzkatechins auf das o-Toluyldiamin zunächst entstanden, aber durch Zutritt von Luft bei der Reinigung in Methylphenazin verwandelt worden sei.

F. R. Japp und C. J. Burton<sup>1)</sup> führten *Ditolanazotid*,  $C_{28}H_{20}N_2$ <sup>2)</sup>, in *Diphenanthrylenazotid*,  $C_{28}H_{16}N_2$ <sup>3)</sup>, über. Japp und Wilson<sup>2)</sup> hatten diesen Körpern die resp. Formeln  $(C_6H_5-\underset{\text{┆┆}}{C}-\underset{\text{┆┆}}{N}-\underset{\text{┆┆}}{C}-C_6H_5)_2$  und  $(-C_6H_4-\underset{\text{┆┆}}{C}-\underset{\text{┆┆}}{N}-\underset{\text{┆┆}}{C}-C_6H_4-)_2$  beigelegt, in welchen die Art der Vertheilung der überschüssigen Affinitäten in der geschlossenen Kette unentschieden geblieben war. Erdmann<sup>4)</sup> hatte beim Erhitzen von Ditolanazotid, welches Er als *Benzoïnimid*,  $C_{14}H_{11}N$ , bezeichnete, mit Natronkalk ein gelbes krystallinisches Sublimat

1) Chem. Soc. J. 49, 843. — 2) Japp u. Wilson, dieser JB.: Ketone. — 3) Sommaruga's Phenanthrenazotid, JB. f. 1880, 737. — 4) JB. f. 1865, 338.

erhalten, von welchem ein Theil sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger tiefblauer, ein anderer mit schön violett-rother Farbe löste. Nach Japp und Burton rührten diese Reactionen einerseits von Diphenanthrylenazotid und andererseits von einem Gemische dieses Körpers mit unverändertem Ditolanazotid her. Als Dieselben ein Gemisch von Ditolanazotid und Natronkalk in Glasröhren erhitzen und die Dämpfe über körnigen, mälsig stark rothglühenden Natronkalk streichen ließen, setzte sich dicht hinter dem glühenden Theile der Röhre Diphenanthrylenazotid in gelben Nadeln und an einer entfernteren Stelle ein Gemisch des letzteren mit Ditolanazotid als blaßgelbes Sublimat ab, während aus dem offenen Ende des Rohres unverändertes Ditolanazotid entwich. Zur Entfernung des letzteren Productes wurden die Sublimate mit Benzol ausgekocht, der Rückstand noch mit concentrirter alkoholischer Salzsäure gezogen und schließlic mit kochendem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug etwa  $\frac{1}{10}$  vom Gewichte des Ditolanazotides. Das Product erwies sich identisch mit Diphenanthrylenazotid.

E. Fischer <sup>1)</sup> machte Notizen über *Hydrazine*. — Das *Phenylhydrazin* zersetzt sich etwas bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, ebenso wie die meisten seiner Derivate. Die Base ist daher unter vermindertem Drucke (35 mm) zu destilliren. Das specifische Gewicht der so gereinigten Base ist 1,097 bei 22,7°, bezogen auf Wasser von 4°. Der Siedepunkt liegt bei 241 bis 242° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 750 mm Druck. — Um *Methylphenylhydrazin* <sup>2)</sup> in größerer Menge darzustellen, wurde das früher <sup>2)</sup> angegebene Verfahren etwas abgeändert. E. Fischer und A. Schlieper verfahren in folgender Weise. Ein Gemisch von 5 kg käuflichem *Methylphenylnitrosoamin* und 10 kg Eisessig wurde nach und nach in ein Gemenge von 35 kg Wasser und 20 kg Zinkstaub eingetragen. Bei der mehrere Stunden dauernden Reduction hält man durch Zusatz von Eis die Temperatur zwischen 10 und 20°. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde nahezu bis zum Sieden erhitzt,

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 198. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 500.

heiß filtrirt und der hinterbleibende Zinkstaub wiederholt mit warmer, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Sodann fällte Er mit viel stark concentrirter Natronlauge, zog mit Aether aus und verdunstete diesen Auszug. Es resultirten 2185 g rohes Methylphenylhydrazin mit etwas Methylanilin. Auch dieses Hydrazin wird am besten unter vermindertem Druck destillirt. Unter 35 mm Druck siedet dasselbe bei  $131^{\circ}$  (Quecksilberfaden im Dampf), unter 745 mm Druck u. s. w. bei  $227^{\circ}$ , in letzterem Falle mit schwacher Zersetzung.

A. Michaëlis<sup>1)</sup> fand, daß sich *Natrium* in heißem *Phenylhydrazin* leicht und unter Entwicklung von viel Ammoniakgas auflöst. 3 Mol. Phenylhydrazin nahmen fast 2 Atome Natrium auf. Es entstand eine feste Verbindung — *Phenylhydrazinnatrium* (*Natrium-Phenylhydrazin*),  $C_6H_5N_2NaH_2$  — neben Anilin und Ammoniak, gemäß der Gleichung  $3 C_6H_5N_2H_3 + 2 Na = 2 C_6H_5N_2NaH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$ . Nach Demselben geht die Reaction glatt derart vor sich, daß der durch das Natrium aus 2 Mol. des Hydrazins verdrängte Wasserstoff 1 Mol. Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt. Zweckmäßig wendet man bei der Darstellung des Phenylhydrazinnatriums einen Ueberschuß von Hydrazin an, da sonst die letzten Antheile des Natriums sich nur bei sehr langem Erwärmen auflösen. In 70 g Phenylhydrazin werden in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre allmählich 8 g Natrium eingetragen, indem man jedesmal bis zur beginnenden Einwirkung erwärmt. Zuletzt wird einige Zeit lang erwärmt, um alles Natrium zu lösen, darauf im Vacuum bei nicht über 200 bis  $210^{\circ}$  das Anilin und das Phenylhydrazin abdestillirt. Das sodann resultirende Phenylhydrazinnatrium ist eine harte, rothgelbe, durchsichtige Masse, welche über 200 bis  $210^{\circ}$  in Ammoniak, Stickstoff und Mononatrium-Anilin zerfällt. Die gepulverte Verbindung entzündet sich oft an der Luft sehr leicht, weshalb man sie am besten unter absolutem Aether zerreibt. An der Luft zieht ferner die Substanz rasch Feuchtigkeit an, indem sie zuerst weiß wird und dann zerfließt. Beim Zersetzen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2448.



des Körpers mit Wasser wird Phenylhydrazin regenerirt. — Bei allmählichem Versetzen der Natriumverbindung mit einer dem Natrium entsprechenden Menge Bromäthyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erfolgte eine heftige Reaction, nach deren Ablauf einige Zeit erwärmt wurde. Das Filtrat und der Aetherauszug des Niederschlages hinterliessen beim Verdampfen ein Oel, welches in Aether gelöst wurde. Diese Lösung behandelte Er mit Wasser, trocknete, verdampfte sie und destillirte den Rückstand fractionirt, wobei sich das *unsymmetrische Aethylphenylhydrazin*,  $C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$  (Siedepunkt 230 bis 232°), von E. Fischer und Ehrhard<sup>1)</sup> ergab. Daraus folgt, daß das Phenylhydrazinnatrium die *Constitution*  $C_6H_5N(Na)NH_2$  hat. Dasselbe ist sehr reactionsfähig. So liefert es mit Benzylchlorid leicht *Benzylphenylhydrazin*,  $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2$ . Letzteres bildet eine dicke farblose Flüssigkeit. Sein *salzsaures Salz*,  $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2 \cdot HCl$ , ist in Wasser schwer löslich und leicht krystallisirbar.

A. Michael<sup>2)</sup> hat die Nitrirung des *Phenylhydrazins* ausgeführt. — Zunächst berichtete Derselbe indessen über Versuche, die Grundsubstanz der *Hydrazine* (*Hydrazin* schlechthin) darzustellen. Die Absicht, das *Nitrosobenzeylisodiphenylamidin*<sup>3)</sup> (*Benzenylisodiphenylnitrosoamidin*) von Bernthsen zu reduciren, mußte aufgegeben werden, weil letztere Verbindung nicht erhalten werden konnte. Wenn sorgfältig getrockneter Salpetrigsäure-Amyläther mit *Benzenyldiphenylamidin* erhitzt wird, so findet auch in mehreren Stunden keine Einwirkung statt. Ebenso wenig erfolgt eine Reaction in der Kälte. Michael folgert daraus, daß Bernthsen mit feuchtem Amylnitrit gearbeitet habe und daß das vermeintliche Nitrosobenzeyldiphenylamidin nichts anderes als unreines Benzanilid gewesen sei. — Die Nitrirung des Phenylhydrazins bereitet große Schwierigkeiten, indem selbst seine zweifach substituirten Säurederivate gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich sind. Durch Eintragen von *Phenylacetazid* in ein

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 461; f. 1884, 864. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1386. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 745.

sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure resultirt eine amorphe gelbliche Substanz, welche sich schon beim Stehenlassen weitgehend zersetzt. Das in ähnlicher Weise aus dem *Dibenzoylderivate* sich ergebende Product war zwar beständiger, liefs sich aber ebenfalls nicht krystallisirt gewinnen. Der gelbe Körper giebt bei der Behandlung mit Alkalien Ammoniak oder eine ähnlich wie dieses riechende Base. Glatt verläuft die Nitrirung, wenn von einem Derivate des Phenylhydrazins ausgegangen wird, in welchem sämtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradicale vertreten sind. Es diene zu diesem Zwecke das *Acetphenylcitraconazid*, welches man leicht durch Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in wässriger Citraconsäure und Behandeln der schönen gelben Verbindung mit Acetylchlorid gewinnt. Der Körper schmilzt bei  $94^{\circ}$  und wird aus seiner Auflösung in kalter Schwefelsäure durch Eintragen in Eiswasser unverändert wieder abgeschieden. Um die Substanz zu nitriren, löst man sie in kalter Schwefelsäure und giefst die Flüssigkeit in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das so entstehende *Mono-nitroacetphenylcitraconazid*,  $C_6H_4(NO_2)-N_2(COCH_3)=(CO)_2=C_3H_4$ , ist nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol rein und bildet alsdann gelbliche, bei  $124^{\circ}$  schmelzende Prismen. Wird die Verbindung einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat erwärmt und das durch Salzsäure ausgefällte Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *saure Mononitrophenylcitraconazid*,  $C_6H_4(NO_2)-\overset{+}{N}_2H_2-CO-C_3H_4(CO_2H)$ , in orangegelben, bei 206 bis  $207^{\circ}$  schmelzenden Prismen. Dieser Körper liefert bei der Behandlung mit einer wässrigen Sodalösung das *Mononitrophenylhydrazin*. Das Nitroacetphenylcitraconazid und das saure Nitrophenylcitraconazid lösen sich in Alkalilaugen auf und liefern beim Kochen mit diesen eine wie Ammoniak riechende Base. Das *Chloroplatinat* der letzteren krystallisirt wie dasjenige des Ammoniums. Ob die Base wirklich Ammoniak war, blieb einstweilen noch unentschieden.

J. A. Bladin's<sup>1)</sup> Abhandlungen über die Einwirkung von *Cyan* auf *Phenylhydrazin* sind als schwedische Correspondenz auch in ein anderes Journal<sup>2)</sup> übergegangen.

M. Pickel<sup>3)</sup> hat Verbindungen des *Phenylhydrazins* dargestellt. — *Benzophenonphenylhydrazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>4)</sup>, resultirt durch mehrstündiges Erhitzen von *Benzophenon* mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin und 1 Vol. Alkohol auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen ab. Die aus heißem Alkohol sich ergebenden farblosen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 137°, lösen sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in heißem und sehr schwer in kaltem Alkohol. 20procentige Salzsäure zersetzt den Körper bei längerem Erhitzen theilweise in Phenylhydrazin und Benzophenon. — *Benzoïnphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)\text{HC}(\text{OH})$ .

bildet sich leicht bei längerem Erhitzen von *Benzoïn* mit überschüssigem Phenylhydrazin und etwas Alkohol auf dem Wasserbade. Die bei dem Verdampfen hinterbleibende dunkle Masse wird nach dem Waschen mit Essigsäure aus heißem Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Es ergeben sich derart farblose, bei 155° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn lösen. — *Benzilphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N}_2\text{H}$

—  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ergiebt sich durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit überschüssigem, salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Die sich ausscheidenden feinen, schwach gefärbten Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 225°. Der Körper entsteht aus 1 Mol. Benzil und 2 Mol. Phenylhydrazin. Er löst sich leicht in heißem Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn dunkelviolet. Beim Erhitzen der Verbindung mit starker Salzsäure wird kein Phenylhydrazin regenerirt. — *Glyoxaldiphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1117. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 185 (Corresp.) —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 232, 228. — <sup>4)</sup> E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 1624.

entsteht sehr leicht durch gelindes Erwärmen des *Glyoxals* mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium in wässriger Lösung. Der Körper erscheint aus heißem Alkohol in feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°, die in Wasser und Ligroin fast nicht, dagegen in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Base ist einsäurig. Ihre warme, alkoholische Lösung giebt mit starker Salzsäure rothgelbe Kryställchen des *Chlorhydrats*,  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot HCl$ . Das Salz wird schon durch Wasser zerlegt und schmilzt bei 155 bis 156°. Das in analoger Weise zu erhaltende *Sulfat* ist ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Ueberschüssiges Zinnchlorür löst die Verbindung in der Hitze leicht und reducirt sie. — Die drei *Mononitrobenzylidenphenylhydrazine*,  $NO_2C_6H_4CH=N_2H-C_6H_5$ , entstehen leicht durch Versetzen einer nicht zu verdünnten, alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin mit *m*-, *o*- oder *p*-*Mononitrobenzaldehyd*, wobei sich schön rothe Nadeln ausscheiden. Das *o*-Derivat schmilzt bei 153°, die *m*-Verbindung bei 121° und die *p*-Verbindung bei 155°. — *Phtalylphenylhydrazin*,  $C_6H_4=C_2O_2=N_2H-C_6H_5$  <sup>1)</sup>, resultirt neben salzsaurem Phenylhydrazin, wenn man eine ätherische Lösung von *Phtalylchlorid* unter Abkühlen allmählich mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallirt. Das Product bildet gelbe, bei 178° schmelzende Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, mit röthlichgelber Farbe in siedender verdünnter Natronlauge.

O. Hefs <sup>2)</sup> studirte die Einwirkung von *Monobromacetophenon* auf *Phenylhydrazin*. Er fand, daß sowohl der Ketonsauerstoff als auch das eine Bromatom des Bromacetophenons mit zwei resp. einem Wasserstoff des Hydrazins in Form von Wasser oder Bromwasserstoff austritt, indem eine *Verbindung*,  $C_6H_5-N_2-C_2H_2-C_6H_5$ , resultirt. Die Phenylgruppen scheinen sich an der Reaction nicht zu betheiligen. — Die Darstellung von *Monobromaceto-*

---

<sup>1)</sup> Vgl. auch Hötte, diesen JB. S. 1081. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 232, 234.

*phenon* durch directe Bromirung des Acetophenons in Eisessiglösung gab befriedigende Resultate. — Als 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Bromacetphenon in alkoholischer Lösung unter Kühlen durch Eiswasser versetzt wurden, schieden sich bald gelbe Krystalle ab. Nach Waschen der letzteren mit Wasser und verdünntem Alkohol wurden dieselben aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten schöne, gelbe, glänzende und bei  $137^{\circ}$  schmelzende Nadeln der Verbindung  $C_6H_5-N_2-C_2H_5-C_6H_5$ , welche an der Luft beständig waren, aber durch Mineralsäuren zersetzt wurden. Am stärksten wirkte Salpetersäure, schwächer concentrirte Salzsäure ein. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Eingießen in kaltes Wasser weisse, in Aether leicht lösliche Flocken ab. Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigäther. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt er in schön gelben Nadeln. Alkohol und Ligroin nehmen ihn in der Kälte schwer, in der Hitze vollständig auf.

C. Bülow<sup>1)</sup> hat durch Erhitzen von *Phenylhydrazin* mit *organischen Säuren* einige complicirte *Säurehydrazide* dargestellt. — Die *Phenylhydrazide* der *Aepfelsäure*, *Weinsäure*, *Schleimsäure* und *Phenyllessigsäure* wurden durch Erhitzen der betreffenden Säuren mit der für die Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Menge Phenylhydrazin auf 120 bis  $140^{\circ}$ , so lange Wasser entwich, bereitet. Die Schmelzen wurden successive mit verdünnter Essigsäure und kohlensaurem Ammonium behandelt, die hinterbleibenden Hydrazide aus dem jedesmal passenden Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Producte zeigten fast alle Reactionen des Monobenzoylphenylhydrazins<sup>2)</sup>. Sie gaben außerdem folgende charakteristische, neue Farbenreaction. Eine Lösung der Hydrazide in concentrirter Schwefelsäure wird bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, salpetrige Säure, chromsaures Kalium u. s. w.) sehr intensiv roth bis blauviolett gefärbt. — *Aepfelsäurediphenylhydrazid*,  $(C_6H_5N_2H_2CO)_2C_2H_5OH$ , erscheint aus heissem, verdünntem Alkohol in silberglänzenden, bei  $213^{\circ}$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 194. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1105.

schmelzenden Blättchen, die sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig lösen. — *Weinsäurediphenylhydrazid*,  $(C_6H_5N_2H_2CO)_2(CHOH)_2$ , krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Eisessig in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $226^\circ$ . — *Schleimsäurediphenylhydrazid*,  $C_6H_4(OH)_4(CON_2H_2C_6H_5)_2$ , wird von den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, von siedendem Phenylhydrazin aber leicht aufgenommen. Es erscheint aus letzterem in schönen, weissen, bei  $238$  bis  $240^\circ$  schmelzenden Blättchen. — *Phenyllessigsäurephenylhydrazid*,  $C_6H_5CH_2CO-N_2H_2C_6H_5$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, flachen, bei  $168$  bis  $169^\circ$  schmelzenden Spiefen. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — *Oxalsäuremonophenylhydrazidäthyläther*,  $C_6H_5N_2H_2-COCO_2C_2H_5$ , entsteht durch Erhitzen von Oxalsäureäther in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin bis zum beginnenden Sieden. Er scheidet sich beim Erkalten in grossen, bei  $119^\circ$  schmelzenden Blättern aus. — *Benzilmonophenylhydrazin*,  $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)COC_6H_5$ , wird durch Erhitzen von Benzil mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer rein gelben Farbe erhalten. Man läßt erkalten und fügt essigsäurehaltiges Wasser hinzu, wobei sich der Körper als zähe Masse abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grossen, gelben Spiefen vom Schmelzpunkt  $128$  bis  $129^\circ$ .

B. Hötte<sup>1)</sup> machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Anhydride organischer Säuren*. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol) mit Phenylhydrazin (1 Mol.) auf  $150^\circ$  entsteht *Phtalylphenylhydrazin*,  $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$ , welches aus dem zuvor mit kaltem Alkohol behandelten, harzigen Reactionsproducte durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Krystallisirenlassen in schön gelben, bei  $177$  bis  $178^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Kochende Alkalilaugen zerlegen die Substanz unter Wasseraufnahme in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Salzsäure wirkt erst bei  $150^\circ$  ebenso ein. Benzoylchlorid liefert mit Phtalylphenylhydrazin bei  $160$  bis  $170^\circ$  das *Benzoylderivat*,  $C_6H_4(CO)_2N_2(C_6H_5CO)C_6H_5$ , des

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 99.

letzteren, welches aus Benzol in weissen, bei  $193^{\circ}$  schmelzenden Tafeln erscheint. Salpetrige Säure führt das Phtalylphenylhydrazin in eine schön krystallisirende *Verbindung* (*Nitrosoderivat?*) über. — Bei der Reaction von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid wird ausser Wasser auch Ammoniak abgespalten. Aus dem Producte kann eine *Substanz*,  $C_{20}H_{15}N_3O_2$ , abgeschieden werden, die schwach gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt  $210^{\circ}$  bildet. — *Bernsteinsäureanhydrid* (1 Mol.) und *Phenylhydrazin* (1 Molekül) lieferten *Succinylphenylhydrazin*,  $C_2H_4(CO)_2N_2H-C_6H_5$ , welches in Blättchen vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  krystallisirt.

G. Pellizari<sup>1)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen*. — *m-Monoamidobenzoësäure* (1 Mol.) löst sich ziemlich leicht in heissem Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht reichlich Ammoniak in Folge der Zersetzung eines Theiles des Phenylhydrazins, und es resultirt neben unzersetzter *m-Amidobenzoësäure* *m-Monoamidobenzoylphenylhydrazid*,  $C_6H_4(NH_2)CO-N_2H_2-C_6H_5$ . Zur Isolirung des letzteren behandelt man das Reactionsproduct mit Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus wenig Alkohol und dann aus siedendem Wasser um. Die erhaltenen weissen, glänzenden Blättchen schmelzen bei  $151^{\circ}$ . Sie lösen sich nicht in kalten Alkalilaugen. Mit Säuren bildet der Körper lösliche *Salze*. Alkalien oder Säuren spalten das Hydrazid in der Hitze in seine Bestandtheile. Mit Furfurol resultirt eine schöne Rothfärbung, wie sie die *m-Amidobenzoësäure* giebt. — *Säureamide* reagiren ferner mit *Phenylhydrazin* im Sinne der Gleichung  $(C_nH_mCO)NH_2 + NH_2-NHC_6H_5 = (C_nH_mCO)NH-NHC_6H_5 + NH_3$ , indem die Amidogruppe aus der Säure abgespalten wird. So giebt *Formamid* *Formylphenylhydrazid*,  $(HCO)-N_2H_2-C_6H_5$ , zu dessen Reingewinnung man das Rohproduct entweder aus Alkohol umkrystallisirt oder mit durch Salzsäure angesäuertem, kaltem Wasser von überschüssigem Phenylhydrazin befreit und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper bildet weisse,

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 200.



glänzende, bei  $145^{\circ}$  schmelzende Blätter. Er löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser. Mineralsäuren und Alkalien zersetzen ihn leicht. Auch Wasser bewirkt langsam Zersetzung, namentlich in der Siedehitze. Läßt man *Formamid* einen Tag lang mit einem Gemische aus 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin, 1 Thl. essigsaurem Natrium und 10 Thln. Wasser in der Kälte stehen, so entsteht ebenfalls das Formylphenylhydrazid. — *Acetamid* und *Benzamid* liefern unter gleichen Bedingungen *Acetylphenylhydrazid*,  $(\text{CH}_3\text{CO})\text{--N}_2\text{H}_2\text{--C}_6\text{H}_5$  <sup>1)</sup>, und *Benzoylphenylhydrazid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{--N}_2\text{H}_2\text{--C}_6\text{H}_5$  <sup>2)</sup>. Die Reaction mit Acetamid vollzieht sich sehr rasch, diejenige mit Benzamid erst bei vier- bis fünfständigem Kochen. — *Harnstoff* (1 Mol.) löst sich ziemlich leicht in Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht Ammoniak und es entsteht *Phenylsemicarbazid*,  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{--N}_2\text{H}_2\text{--C}_6\text{H}_5$  (Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  <sup>3)</sup>). Durch langes Kochen des Körpers mit Phenylhydrazin liefs sich kein zweiter Phenylhydrazinrest einführen. — *Thioharnstoff* verhält sich gegen Phenylhydrazin (bei  $170$  bis  $180^{\circ}$ ) genau wie Harnstoff. Es resultirt *Phenylsemithiocarbazid*,  $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{--N}_2\text{H}_2\text{--C}_6\text{H}_5$  <sup>4)</sup>, in schlechter Ausbeute. — Wenn man *Phtalimid* (10 g) mit Phenylhydrazin (15 g) einige Zeit auf  $120$  bis  $130^{\circ}$  erhitzt, so löst sich ersteres unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak auf und schließlic erstarret das Ganze. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol resultirt die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{=[--CO--}, \text{--CO--] = N--NH--C}_6\text{H}_5$  (*Anilophtalamid*) in schönen, langen, bei  $179$  bis  $180^{\circ}$  unzersetzt schmelzenden Nadeln oder in kleinen Kryställchen. Die Substanz löst sich sehr schwer in Wasser, schwer in Aether und Benzin, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Säuren und Alkalien lassen den Körper in der Kälte unverändert. Beim Erhitzen mit 10 procentiger Kalilauge löst sich derselbe. Aus der Lösung fällt Salzsäure *Phenylhydrazinphthalsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{--CO C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})$ , aus,

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 497 (*Monoacetylphenylhydrazin*). — <sup>2)</sup> Dasselbst (*Mono-benzoylphenylhydrazin*). — <sup>3)</sup> Dasselbst S. 496. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 606 (*Phenyl-sulfosemicarbazid*).

welche aus Alkohol in weissen, bei  $163^{\circ}$  schmelzenden Blättchen krystallisirt, sich ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether und Benzin löst und beim kurzen Kochen mit verdünnten Alkalilaugen in Phenylhydrazin und Phtalsäure gespalten wird. Bei längerem Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge geht die Phenylhydrazinphthalsäure zum Theil wieder in die obige Verbindung,  $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$ , über. Viel leichter geht diese Umwandlung beim einfachen Schmelzen jener Säure vor sich. — *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol.) reagirt ziemlich leicht mit Phenylhydrazin (1 Mol.). Das Product wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, sodann mit verdünnter heisser Kalilauge behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die so resultirende *Substanz*  $C_6H_4=[-CO-, -CO-]=[-NC_6H_5, -NH]$  (*Phtalophenylhydrazid*) bildete leicht gelbliche, harte, bei  $210^{\circ}$  unzersetzt schmelzende Krystalle, welche sich unverändert in kalten Alkalien auflösen. Bei drei- bis vierstündigem Kochen des Körpers geht derselbe theilweise in das oben erwähnte Isomere vom Schmelzpunkt  $179$  bis  $180^{\circ}$  und dann in Phenylhydrazinphthalsäure über. — Alle hier beschriebenen Derivate des Phenylhydrazins geben nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure eine vorübergehende intensive, tiefrothe bis violette Färbung. Nur das Phtalophenylhydrazid liefert eine leichte Gelbfärbung. — Phenylhydrazin vereinigt sich nicht mit *Alloxan*, sondern reducirt das letztere zu *Alloxanthin*.

F. Just<sup>1)</sup> liess *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen der Benzolreihe* einwirken, welche Nitrogruppen oder andere saure Reste enthielten, und zwar auf *o-Mononitroanilin*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$ , *o-Mononitro-p-toluidin*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)_{[5]}$ , *Sulfanilsäure* (*p-Amidobenzolmonosulfosäure*),  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}$ , und *m-Amidobenzoësäure*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2H)_{[8]}$ . Es gelang seither nicht, die bei der Umsetzung zu erwartenden *Hydroazoverbindungen* zu

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1207.

isoliren. Beispielsweise wurde beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Phenylhydrazin jene Säure fast quantitativ wiedergewonnen, statt des nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} + \text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$  zu erwartenden Körpers. Es erfolgte bei der Reaction eine starke Gasentwicklung (Ammoniak und Stickstoff) und es entstanden Anilin und Benzol. Wahrscheinlich war die intermediär entstandene Hydroazoverbindung durch überschüssiges Phenylhydrazin reducirt worden, gemäß des Schemas  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ . — Mit den anderen, oben citirten Verbindungen gab Phenylhydrazin ähnliche Resultate.

Derselbe<sup>1)</sup> untersuchte die Reaction zwischen *Oxyimido-(Isomitroso-)verbindungen* und *Phenylhydrazin*. Die Versuche erstreckten sich seither auf das *Methylphenylacetoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}(\text{OH})$ , das *Diphenylacetoxim*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}(\text{OH})$ , und den *Oxyimidomalonsäureäther*,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}(\text{OH})$ . — Das aus Acetophenon und Hydroxylamin entstehende *Methylphenylacetoxim*<sup>2)</sup> (1 Mol.) vom Schmelzpunkt  $59^\circ$  giebt mit Phenylhydrazin (1 Mol.) schon bei etwa  $100^\circ$  eine Gasentwicklung (Ammoniak und Stickstoff), die bei  $150^\circ$  sehr stark wird und rasch verläuft. Die beim Erkalten resultirende Krystallmasse erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen, bei  $105^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche das *Acetophenonphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ <sup>3)</sup>, vorstellen. Der Körper entsteht nach der Gleichung  $(\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3)\text{C}=\text{N}(\text{OH}) + \text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{NH}_2(\text{OH}) + (\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3)\text{C}=\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ . — Das *Diphenylacetoxim*<sup>2)</sup> (Schmelzpunkt  $140^\circ$ ) reagirt mit Phenylhydrazin genau analog wie Methylphenylacetoxim nach dem Schema  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}(\text{OH}) + \text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{NH}_2\text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , unter Bildung des *Benzophenonphenylhydrazins* vom Schmelzpunkt  $137^\circ$ <sup>3)</sup>.

Derselbe<sup>4)</sup> untersuchte die Umsetzung des *Phenylhydrazins* mit *Säureamiden*. Nach Ihm reagiren gleichmolekulare Mengen der Substanzen in der Weise auf einander, daß die einem

1) Ber. 1886, 1205. — 2) Janny, JB. f. 1882, 758. — 3) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — 4) Ber. 1886, 1201.

Moleküle entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartige Derivate des Phenylhydrazins entstehen, wie dies die folgende Gleichung versinnlicht:  $R_1\text{NHNH}_2 + \text{NH}_2\text{COR}_2 = \text{NH}_3 + R_1\text{NH}-\text{NHCOR}_2$ . Von den Hydrazinen wurde seither nur das Phenylhydrazin, von Säureamiden das *Formamid*, *Acetamid*, *Benzamid*, *Phtalimid*, *Benzolsulfoamid* und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureimid* (*Saccharin*) in den Kreis der Untersuchungen gezogen. — Beim Erhitzen von Phenylhydrazin (1 Mol.) mit *Formamid* (1 Mol.) auf  $130^\circ$  erfolgt eine reichliche, rasch aufhörende Ammoniakentwicklung. Das in der Kälte krystallinisch erstarrte Product (*Formylphenylhydrazin*) erscheint aus Alkohol in glänzenden, farblosen, bei  $145^\circ$  schmelzenden Blättchen von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NHCOR}$ . Die Ausbeute entspricht fast genau der nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 + \text{HCONH}_2 = \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NHCOR}$  zu erwartenden. Das neue Product löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leichter in heißem Wasser und Aether, sehr leicht in heißem Alkohol. In gelinder Wärme reducirt der Körper Fehling'sche Lösung sofort unter starker Gasentwicklung. Wird Formylphenylhydrazin in Chloroform oder Benzol gelöst und gelbes Quecksilberoxyd hinzugefügt, so erfolgt sofort Reduction. Beim Verdunsten des Filtrates hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher beim Erhitzen verpufft und wahrscheinlich *Formyldiazobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCOH}$ , vorstellt. — Das *Acetylphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$  (Schmelzpunkt  $128,5^\circ$ ), von E. Fischer<sup>1)</sup> läßt sich aus *Acetamid* und Phenylhydrazin (gleiche Moleküle) durch Erhitzen auf etwa  $150^\circ$  erhalten. Die Bildung erfolgt gemäß dem Schema:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2 + \text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ . — Schon bei  $100^\circ$  reagiren *Benzamid* und Phenylhydrazin unter Bildung von *Benzoylphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ <sup>1)</sup>, auf einander. Sehr rasch erfolgt die Reaction bei  $120^\circ$ . Aus heißem Wasser krystallisirt das Product in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $168^\circ$ . Mit concentrirter Salzsäure liefert der Körper bei  $100^\circ$  Phenylhydrazin und Benzoësäure, bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd das

<sup>1)</sup> JB. f. 1877; 497.

*Benzoyldiazobenzol*,  $C_6H_5N=NCOC_6H_5$  <sup>1)</sup>. — *Phtalimid*,  $C_6H_4=[-C(=NH)-O-CO-]$ , und Phenylhydrazin entwickeln schon bei der Wärme des Wasserbades Ammoniak, rascher aber bei etwa 120°. Nach Beendigung der Reaction erstarrt die Masse in der Kälte zu einer Krystallmasse (*Phtalylphenylhydrazin*,  $C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$  <sup>2)</sup>), welche aus heißem Alkohol in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln erscheint. Kochende Kalilauge spaltet den Körper in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Die Bildungsgleichung des Phtalylphenylhydrazins ist die folgende:  $C_6H_4=[-C(=NH)-O-CO-]+NH_2-NHC_6H_5=NH_3+C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$ . — Auch das *Benzolsulfoamid*,  $C_6H_5SO_2NH_2$ , und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureimid* [*Anhydro-o-sulfoaminbenzoësäure*, *Saccharin* von Fahlberg <sup>3)</sup>] reagiren mit Phenylhydrazin unter Ammoniakabspaltung.

J. A. Bladin <sup>4)</sup> machte weitere <sup>5)</sup> Mittheilungen über Verbindungen, die sich vom *Dicyanphenylhydrazin* ableiten. Die früher von Demselben <sup>6)</sup> beschriebene *Verbindung* (*Nitril*)  $N\equiv[=C(CN)-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-]=C_6H_5-C_2N_3(CH_3)CN$ , welche durch Einwirkung von *Acetanhydrid* auf Dicyanphenylhydrazin erhalten worden war, entsteht sehr leicht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dicyanphenylhydrazin mit einer berechneten Menge *Brenztraubensäure* und gelindes Erwärmen. Nach Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der Körper aus. Die nach beiden Methoden gewonnene Substanz schmilzt bei 108 bis 109°, liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung eine bei 176 bis 177° unter Zersetzung schmelzende *Carbonsäure*,  $C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COOH$ , und mit Wasserstoffhyperoxyd ein bei 170° schmelzendes *Amid*. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindung sind die gleichen. — Von der obigen *Carbonsäure* wurden die folgenden Derivate dargestellt. Das *Kupfersalz*,  $\{[C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COO]_2Cu\}_2 \cdot 3H_2O$ , wird aus einer warmen wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes

<sup>1)</sup> E. Fischer, JB. f. 1877, 497. — <sup>2)</sup> Vgl. Hötte, diesen JB., S. 1081; Pickel, daselbst S. 1079. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 754. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2598. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1117. — <sup>6)</sup> Daselbst [2].

als hellblauer Niederschlag gefällt, der aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Es ist sehr schwer löslich. Das *Silbersalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Ag}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ist undeutlich krystallinisch und in Wasser sehr schwer löslich. Im Sonnenlichte wird es braunviolett. Das *Bleisalz*,  $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CO}_2]_2\text{Pb}\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , fällt in kleinen weißen Nadeln aus, die von Wasser schwer aufgenommen werden. Die *Alkalisalze* sind äußerst leicht löslich. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich und bildet kleine, mikroskopische Nadelchen. Der durch Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl entstehende *Aethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , war nicht zum Erstarren zu bringen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Weder der Aethyl- noch der *Methyläther* lassen sich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Aethyl- resp. Methylalkohol gewinnen. Es scheidet sich vielmehr dabei das *Chlorhydrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$ , der Säure aus. Das Salz erscheint auch aus einer Lösung der Säure in warmer Salzsäure beim Erkalten in kleinen, farblosen Tafeln, die bei der Berührung mit Wasser und beim Erhitzen auf  $110^\circ$  die Salzsäure verlieren. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid nichts aus. Um das *Amid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ , zu erhalten, löst man den Aether in viel Alkohol, setzt überschüssiges Ammoniak hinzu und läßt in geschlossenem Gefäße 14 Tage lang stehen. Sodann wird verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Amid läßt sich auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des *Nitriles*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{CN}$ , mit einer 3 procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und einigen Tropfen Kalilauge auf etwa  $80^\circ$ , Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen gewinnen. Es resultiren alsdann beim Erkalten kleine, bei  $170^\circ$  schmelzende Prismen des Amides. Letzteres löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Beim Kochen des Amides mit Kalilauge entsteht wieder die Carbonsäure. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung jenes Nitriles mit der berechneten Menge Hydroxylamin in wässriger Lösung auf 50 bis  $70^\circ$  entsteht das *Amidoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ . Dieses krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 208 bis  $210^\circ$  unter Zersetzung schmel-

zenden Blättern. Es wird sehr schwer von Wasser, schwer von Alkohol aufgenommen. Säuren und Alkalien lösen es leicht; Ammoniak nimmt es nicht auf. Das durch Einwirkung von Acetanhydrid entstehende, in platten Nadeln vom Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  krystallisirende *Acetylderivat* löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether. Es hat nur basische Eigenschaften, indem es sich in Säuren, aber nicht in Alkalien löst. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es wieder das Amidoxim. — Die beim Erhitzen der Carbonsäure auf  $180^{\circ}$  neben Kohlensäure auftretende *Base*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{CH}_3)^1$ , ist ein bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , fällt aus einer Lösung der Base in Alkohol auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und Platinchlorid in citronengelben, bei  $122$  bis  $124^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzenden und durch Wasser zersetzbaren Tafeln aus. — Bladin macht beziehentlich der Nomenclatur der vorstehend besprochenen Körper folgende Vorschläge. Die noch unbekannte Verbindung  $\text{N} \equiv [= \text{CH} - \text{NH} - \text{N} = \text{CH} -]$  nennt Er *Triazol*, demnach obiges *Nitril*,  $\text{N} \equiv [= \text{C}(\text{CN}) - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) -]$ , *Phenylmethylcyantriazol*, die obige Carbonsäure *Phenylmethyltriazolcarbonsäure*,  $\text{N} \equiv [= \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) -]$ , und die aus letzterer hervorgehende Base *Phenylmethyltriazol*,  $\text{N} \equiv [= \text{CH} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) -]$ . Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Dicyanphenylhydrazin* entstehende Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5$  <sup>2)</sup> wird, als vom noch unbekannten Körper  $\text{N} \equiv [= \text{CH} - \text{NH} - \text{N} = \text{N} -]$ , der den Namen *Tetrazol* erhält, ableitbar, mit dem Namen *Phenylcyantetrazol*,  $\text{N} \equiv [= \text{C}(\text{CN}) - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{N} -]$ , bezeichnet. Analog werden die früher beschriebenen Verbindungen, nämlich die aus jenem Cyanderivate hervorgehende, bei  $137$  bis  $138^{\circ}$  schmelzende *Säure* <sup>3)</sup> und das aus dieser beim Erhitzen auf  $150$  bis  $160^{\circ}$  entstehende Product <sup>3)</sup> jetzt *Phenyltetrazolcarbonsäure*,  $\text{N} \equiv [= \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{N} -]$ , resp. *Phenyltetrazol*,  $\text{N} \equiv [= \text{CH} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{N} -]$  genannt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1117 [2]. — <sup>2)</sup> Daselbst, Seite 1117. — <sup>3)</sup> Daselbst, Seite 1118.



E. Fischer <sup>1)</sup> besprach eingehend die beiden *Naphtylhydrazine*. — Zur Darstellung von  $\alpha$ -*Naphtylhydrazin*,  $C_{10}H_9N_2$ , zerreibt man 50 g  $\alpha$ -Naphtylamin mit 50 g starker Salzsäure sehr fein, versetzt mit 400 g Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,10, kühlt stark ab und trägt langsam, unter starkem Schütteln, die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium ein. Die entstandene Lösung wird in eine kalte salzsaure Lösung von 250 g krystallisirtem Zinnchlorür eingetragen; sodann erwärmt man im Wasserbade, bis die Flüssigkeit fast farblos und klar geworden ist, und läßt erkalten. Es scheidet sich alsdann das *salzsaure  $\alpha$ -Naphtylhydrazin* fast vollständig als Krystallbrei aus. Dieser wurde nach starkem Abpressen in heißem Wasser gelöst und durch Natronlauge das  $\alpha$ -Naphtylhydrazin ausgefällt. Aus der concentrirten Lösung in Aether-Alkohol erscheint der Körper beim Abkühlen in bräunlichen Krystallen, die mit Aether gewaschen, sodann rasch in 150 Thln. kochendem Wasser gelöst werden. Beim Erkalten scheidet sich die Base in blätterigen gelblichen Krystallen ab. Um sie farblos zu erhalten, führt man die Destillation im Vacuum aus. Bei 20 mm Druck siedet die Base fast unzersetzt bei etwa 203°. Sie schmilzt bei 116 bis 117° (uncorrigirt) und ist unter Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar. Kaltes Wasser nimmt sie sehr schwer, heißes ziemlich schwer, Aether etwas leichter, heißer Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht auf. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind beständig und in Wasser löslich. Das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_9N_2 \cdot HCl$ , erscheint aus heißer, verdünnter Salzsäure in feinen, langgestreckten Tafeln. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Salzsäure. Das *neutrale Sulfat* löst sich schwer in selbst heißem Wasser und erscheint daraus in feinen glänzenden Blättchen. Das *Nitrat* ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Blättchen. Das *Oxalat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag. Das *Acetat* wird schon durch Wasser zerlegt. Daher scheidet essigsaures Natrium die Base aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze ab. Verdünnte

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 236.

Essigsäure nimmt die Base nicht viel leichter auf als Wasser, wohl aber nach Zusatz von Traubenzucker. Beim Erhitzen des Naphtylhydrazins mit 5 Thln. Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 60° entstehen *methylierte Producte*, die nicht näher untersucht worden sind. Mit salpetriger Säure resultirt eine dem *Diazobenzolimid* entsprechende Verbindung.  $\alpha$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäure,  $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)CO_2H$ , erhält man durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Naphtylhydrazins oder eines seiner Salze mit Brenztraubensäure als gelben flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in feinen, schwach gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159° (unter Zersetzung, uncorrectirt) wieder ab. Alkali und Ammoniak nehmen die Säure leicht auf. Mit Benzaldehyd liefert  $\alpha$ -Naphtylhydrazin in schwach saurer Lösung ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product erscheint aus heissem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen und stellt jedenfalls *Benzyliden- $\alpha$ -naphtylhydrazin* vor. *Aceton- $\alpha$ -naphtylhydrazin*,  $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)_2$ , resultirt, wenn man  $\alpha$ -Naphtylhydrazin in Aceton löst, den Ueberschuss an letzterem verjagt und Wasser hinzufügt. Das ausfallende, bald erstarrende Oel erscheint aus heissem Ligroin in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 74°. Der Körper entsteht auch durch Zusatz von Aceton zu einer wässerigen Lösung der Salze des Naphtylhydrazins. Er löst sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Alkalische Kupferlösung greift ihn selbst in der Siedehitze nicht an. Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften. Kalte verdünnte Salzsäure löst sie leicht; Alkalien fällen sie wieder aus. Beim Kochen der Lösung in starker Salzsäure wird  $\alpha$ -Naphtylhydrazin zurückgebildet. Eine kalte, wässrige Lösung des Chlorhydrats des letzteren trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit bald, unter Ausscheidung eines röthlichen Oeles, welches zum Theil krystallinisch erstarrt. Aether löst dasselbe. Die feste Substanz ist ein *Nitrosoamin* von sehr geringer Beständigkeit. Wird dagegen die stark verdünnte, kalte Lösung des  $\alpha$ -Naphtylhydrazins in überschüssiger Salzsäure mit Natriumnitrit versetzt, so resultirt ein wenig gefärbtes, indifferentes

Oel, das mit Wasserdampf übergeht. Es hat einen schwach betäubenden Geruch, löst sich nicht in verdünnten Säuren und verpufft beim Erhitzen. Auch im Vacuum ist dasselbe nicht unersetzt destillirbar. Fischer hält den Körper für das seither noch unbekannte *Diazonaphtalinimid*,  $C_{10}H_7N_3$ . —  $\beta$ -Naphthylhydrazin<sup>1)</sup> ergibt sich in analoger Weise wie das  $\alpha$ -Derivat. Der Körper schmilzt bei 124 bis 125° und destillirt selbst bei 25 mm Druck nur theilweise unersetzt. Er löst sich etwas leichter in heißem Wasser als das  $\alpha$ -Derivat und erscheint daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Aether nimmt ihn ziemlich schwer, dagegen heißer Alkohol, Benzol und Chloroform leicht auf. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in heißem, viel schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure. Aus Wasser erscheint es in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Das selbst in heißem Wasser schwer lösliche *Sulfat* bildet feine glänzende Blättchen. Das *Nitrat* ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen langen Nadeln. Aus der Lösung in starker Essigsäure wird die Base durch Wasser gefällt. Das *Oxalat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag, der ziemlich beständig ist. Das  $\beta$ -Naphthylhydrazin zeigt alle Reactionen des  $\alpha$ -Derivates.

H. Goldschmidt<sup>2)</sup> berichtete über die Reduction der *Aldoxime*<sup>3)</sup> und *Acetoxime*<sup>4)</sup>. Er erhielt durch Reduction des *Carvoxims*<sup>5)</sup>,  $C_{10}H_{14}N(OH)$ , in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure erhebliche Mengen einer primären Base,  $C_{10}H_{17}N$ , welche Er *Carvylamin* nennt. Sowohl die *Aldoxime* als die *Acetoxime*<sup>6)</sup> liefern sehr leicht und in guter Ausbeute *primäre Amine*. — Wird *Benzaldoxim*<sup>7)</sup> (5 g) in Weingeist (20 ccm) gelöst und in die auf 50 bis 60° erwärmte, durch zeitweisen Zusatz von Eisessig dauernd sauer gehaltene Lösung nach und nach 2½ procentiges Natriumamalgam (160 g) eingetragen, das Ganze in Wasser gegossen, mit Aether ausge-

1) JB. f. 1884, 875. — 2) Ber. 1886, 3232. — 3) JB. f. 1883, 634, 971. — 4) JB. f. 1882, 756. — 5) JB. f. 1884, 1065. — 6) Vgl. dagegen Janny, JB. f. 1883, 634. — 7) JB. f. 1882, 743.

schüttelt, die rückständige wässrige Lösung alkalisch gemacht, wieder mit Aether ausgezogen und in den letzteren Aetherauszug nach dem Trocknen mit Aetzkali Salzsäuregas eingeleitet, so fällt salzsaures *Benzylamin* aus. Die Ausbeute ist eine befriedigende. — *Benzophenoxim*,  $(C_6H_5)_2CN(OH)$ , ergab bei analoger Reductionsmethode und Eingiessen in viel Wasser eine Lösung, aus welcher beim Stehen *essigsäures Benzhydrylamin* in feinen farblosen Nadeln auskrystallisirte. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit nahm Aether das freie *Benzhydrylamin*,  $(C_6H_5)_2CHNH_2$ , auf. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Aetherlösung fiel das *Chlorhydrat*,  $(C_6H_5)_2CHNH_2 \cdot HCl$ , in feinen, weissen, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln aus. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{13}H_{14}NCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirte in goldgelben Nadeln. — Das *Isobutylalldoxim*<sup>1)</sup> giebt bei der Reduction *Isobutylamin*. — Auch *Camphoroxim*<sup>2)</sup> liefert bei der Reduction eine *Base*.

F. Tiemann<sup>3)</sup> theilte weitere<sup>4)</sup> Beobachtungen über *Amidoxime* und *Azoxime* mit. Dieselben sind das Resultat der Arbeiten von E. Falck, L. H. Schubart, G. Müller, O. Jacoby, H. Wolff und E. Bornemann, welche Ihre Untersuchungen in besonderen Abhandlungen<sup>5)</sup> niedergelegt haben. Tiemann hebt aus diesen Arbeiten Folgendes als von allgemeinem Interesse hervor. — Beim Erhitzen von *Benzenylamidoximkohlen säure-Aethyläther*,  $C_6H_5C(NH_2,=NOCO_2C_2H_5)$ <sup>6)</sup>, mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Alkohol eine sehr beständige saure Verbindung,  $C_8H_6N_2O_2$ , welcher nicht die früher<sup>7)</sup> zugesprochene Constitution  $C_6H_5C \equiv [=NO-C(OH)=N-]$  eines *Benzenylazoximcarbinols* beigelegt werden kann, da der Körper nach Falck<sup>8)</sup> kein Hydroxyl enthält. Die Substanz hat vielmehr die Formel  $C_6H_5C \equiv [=NO-CO-NH-]$  und ist somit als *Benzenylimidoximcarbonyl* zu bezeichnen. Das Wasserstoffatom der Imidogruppe ist sehr leicht durch Metalle vertretbar. Schon beim Kochen

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 743. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 630. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1475. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1886, 1120 bis 1145. — <sup>5)</sup> Dieser JB., weiter unten. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1132. — <sup>7)</sup> Daselbst. — <sup>8)</sup> Dieser JB., S. 1097.

des Körpers mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle findet eine solche Salzbildung statt. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen und Säurechloriden wird stets zuerst der Wasserstoff in der Oximidogruppe der Amidoxime ersetzt. Carbonylchlorid erzeugt Verbindungen von der allgemeinen Formel  $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CO-ON=,NH_2-]\equiv C-R$ . Das *Carbonyldibenzenylamidoxim*,  $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-CO-ON=,NH_2-]\equiv CC_6H_5$  <sup>1)</sup>, wird durch heiße Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl (siehe oben) und Benzenylamidoxim,  $C_6H_5C(NH_2)(=NOH)$  <sup>2)</sup>, gespalten. Eine analoge Spaltung gelang bei den Carbonylderivaten anderer Amidoxime nicht. — Aethylenbromid erzeugt in alkoholischer Lösung mit *Benzenylamidoximnatrium* leicht den *Dibenzenylamidoximäthyläther*,  $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-C_2H_4-ON=,NH_2-]\equiv CC_6H_5$  <sup>3)</sup>. Letzterer ließ sich nicht in eine Verbindung,  $C_6H_5C\equiv[=NO-C_2H_4-NH-]$  (*Benzenylimidoximäthyläther*), überführen. — Anscheinend addiren die Chlorhydrate aller Amidoxime die Elemente der Cyansäure, wenn man sie in concentrirter wässriger Lösung mit cyansaurem Kalium behandelt. Dabei entstehen, resp. bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföhl auf Amidoxime, *Uramidoxime* resp. *Phenyluramidoxime* <sup>4)</sup> oder *Phenylthiouramidoxime* von den allgemeinen Formeln  $R-C\equiv[=N(OH),-NHCONH_2]$  resp.  $R-C\equiv[=N(OH),-NHCONHC_6H_5]$  oder  $R_1-C\equiv[=N(OH),-NHCSNHC_6H_5]$ . Die Uramidoxime sind sehr wenig reactionsfähig. Die directe Ueberführung derselben in die aus den Amidoximäthyläthern entstehenden *Uramidoximäthyläther* <sup>5)</sup> gelang seither nicht. Die Amidoxime reagiren viel leichter als ihre Aether auf Carbanil <sup>5)</sup>. Die Addition von Phenylsenföhl und Cyansäure an *Aethyläther* von Amidoximen war bisher nicht zu erreichen. Die als Uramidoxime, Phenyluramidoxime und Phenylthiouramidoxime bezeichneten Körper könnten auch urethanartige Verbindungen von den allgemeinen Formeln  $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CONH_2]$  resp.  $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CONHC_6H_5]$  resp.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1133. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 495. — <sup>3)</sup> Vgl. Falck, diesen JB., S. 1098. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1139, 1140, 1143. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1140, 1144.

$R-C \equiv [-NH_2, =NO-CSNH C_6H_5]$  sein. — Alle Amidoxime scheinen sich mit *Chloral* zu schön krystallisirenden *Doppelverbindungen* von der allgemeinen Formel  $RC \equiv [=N(OH), -NH_2]$ .  $CCl_3 \cdot COH$  zu vereinigen, deren Constitution noch unbekannt ist. — Mit Acetaldehyd und Acetessigäther setzen sich manche Amidoxime in sehr charakteristischer Weise um. — Die Amidoxime<sup>1)</sup> aus den Homologen des Benzonitrils theilen das Verhalten und namentlich auch die Beständigkeit des Benzenylamidoxims. — *m*- und *p*-Cyanbenzoësäure liefern mit *Hydroxylamin* leicht die entsprechenden *Benzenylamidoximcarbonsäuren*,  $CO_2H-C_6H_4C \equiv [=N(OH), -NH_2]$ <sup>2)</sup>. Leichter lassen sich diese Säuren in reinem Zustande erhalten, wenn man von den Aethyläthern der Cyanbenzoësäuren ausgeht und die resultirenden Aether der obigen Säuren verseift<sup>3)</sup>. Entsprechende Versuche mit *o*-Cyanbenzoësäure konnten nicht angestellt werden, weil letztere von Müller<sup>2)</sup> conform den Angaben Sandmeyer's<sup>4)</sup>, nach des Letzteren Methode<sup>5)</sup> zur Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan, nicht aus *o*-Amidobenzoësäure (*Anthranilsäure*) dargestellt werden konnte. Dagegen liefs sich der *o*-Cyanbenzoësäure-Aethyläther,  $(CN)_{[1]}C_6H_4(CO_2C_2H_5)_{[2]}$ , leicht gewinnen. Derselbe lieferte mit Hydroxylamin nicht den normalen *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther*, sondern das aus diesem durch Abspaltung von Alkohol hervorgehende *Phtalimidoxim*,  $C_6H_4=[-C_{[1]}(=NOH)-NH-CO_{[2]}-]$ <sup>2)</sup> von stark saurem Charakter, welches gegen Säuren und Alkalien sehr beständig ist, aber durch Eisenchlorid leicht in *Phtalimid*<sup>4)</sup> übergeführt wird. — Die den gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entsprechenden *Amidoxime* sind schwerer in *Azoxime* überführbar, als diejenigen Amidoxime, welche die Gruppe  $-C(=NOH)-NH_2$  an einen Benzolkern gebunden enthalten. Das *Capramidoxim* von O. Jacoby<sup>6)</sup> liefs sich überhaupt nicht in das *Azoxim* verwandeln. — Auch das *Phenyläthenylamidoxim*<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Schubart, diesen JB. S. 1102. — <sup>2)</sup> G. Müller, dieser JB. S. 1106: Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximderivate derselben. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1483. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1473. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 467. — <sup>6)</sup> Dieser JB. S. 538 (Hydroxylamin und Capronitril). — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1137.

liefert schwerer das Azoxim als das Benzenylamidoxim. Hingegen geht nach Wolff<sup>1)</sup> das *Phenylallenylamidoxim*,  $C_6H_5-CH=CH-C(=NOH)NH_2$ , leicht in das *Azoxim* über. — Wie im Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril<sup>2)</sup>) läßt sich nach Bornemann<sup>3)</sup> auch im *Zimmtaldehydcyanhydrin* die Cyangruppe in die Amidoximgruppe verwandeln. Dabei entsteht aber neben dem *Phenylvinyläthylenylamidoxim*,  $C_6H_5CH=CH-CH(OH)-C(=NOH)-NH_2$ , in Folge der Abspaltung von Blausäure aus dem Cyanhydrin immer in großer Menge *Zimmtaldoxim*,  $C_6H_5CH=CH-CH(=NOH)$ . Noch viel leichter als das Zimmtaldehydcyanhydrin sind *Acetophenon*-, *Zimmtsäuremethyleketon*- und *Benzilcyanhydrin* durch Hydroxylamin zersetzbar. *Amidoxime* konnte Jacoby<sup>4)</sup> aus diesen Cyanhydrinen nicht erhalten. — A. Fock hat das *Benzenylamidoxim* und den *Benzenylamidoximbenzyläther* krystallographisch untersucht. Das erstere krystallisiert monosymmetrisch, und ist  $a : b : c = 2,5023 : 1 : 1,0774$ ,  $\beta = 89^\circ 36'$ . Die beobachteten Formen waren  $\infty P \infty (100)$ ,  $\infty P (110) OP (001)$  und  $-P \infty (001)$ . Die Krystalle sind farblos und theils prismatisch nach der Verticalaxe verlängert, theils dünn tafelförmig nach dem Orthopinakoid (100). Die Winkel waren  $(001):(100) = 89^\circ 36'$ ,  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 136^\circ 24'$  und  $(101):(100) = 66^\circ 22'$ . Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkommen nach (100). Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010). — *Benzenylamidoximbenzyläther*<sup>5)</sup> krystallisiert gleichfalls monosymmetrisch.  $a : b : c$  ist  $= 0,8546 : 1 : 0,2620$ ,  $\beta = 82^\circ 19'$ . Die beobachteten Formen sind  $\infty P \infty (100)$ ,  $\infty P \infty (010)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $-P (111)$ ,  $+P (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  und  $+3P 3 (3\bar{1}\bar{1})$ . Die Winkel waren  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 80^\circ 32'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 26^\circ 57'$  und  $(111):(100) = 66^\circ 47'$ . Die Spaltbarkeit erwies sich als vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

F. Tiemann<sup>6)</sup> berichtete über eine neue Bildungsweise von *Amidoximen*. Die *Thioamide organischer Säuren* geben mit

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1104. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1140. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 540 (Hydroxylamin gegen Zimmtaldehydcyanhydrin). — <sup>4)</sup> Dieser JB.: Ketone (Derivate des Acetophenons, Zimmtsäuremethyleketons und Benzils). — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1126. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 1668.



Hydroxylamin nach der Gleichung  $R-CS-NH_2 + H_2N-OH = R-C(=NOH)NH_2 + H_2S$  Amidoxime. So liefert *Thiobenzamid* (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und der zur Bindung der Salzsäure des letzteren nöthigen Menge Sodalösung bei 15- bis 18stündigem Kochen *Benzenylamidoxim*,  $C_7H_8N_2O$  (Schmelzpunkt 79 bis 80°).

P. Krüger<sup>1)</sup> lieferte einen Beitrag zur Kenntniss der Abkömmlinge des *Hydroxylamins* und berichtete speciell über *Benzenylamidoxim*,  $C_6H_5C(NH_2)=NOH$ . Ueber die von ihm angeführten Untersuchungen ist bereits im Jahresberichte gesprochen worden<sup>2)</sup>.

E. Falck<sup>3)</sup> hat Umwandlungsproducte des *Benzenylamidoxims* untersucht. Wird das *Carbonyldibenzenylamidoxim*<sup>5)</sup> in warmer Kalilauge gelöst, so entstehen nach der Gleichung  $C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2KHO = C_8H_5KN_2O_2 + C_7H_7KN_2O + 2H_2O$  die Kaliumverbindungen des Benzenylamidoxims und des seither *Benzenylazoximcarbinol*<sup>4)</sup> genannten, bei 198° schmelzenden Körpers,  $C_8H_5N_2O_2$ , welcher letztere durch überschüssige Salzsäure ausgefällt wird. Derselbe ist sehr beständig. Weder salpetrige Säure noch auch starke Salpetersäure greift ihn an, ebensowenig Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur. Aus ihrer Lösung in heißer concentrirter Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Substanz unverändert wieder ab. Das *Chlorid* liefs sich weder durch längeres Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure, noch auch durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid, in Gegenwart oder Abwesenheit von Phosphoroxychlorid, auf 100° erhalten. Carbanil konnte Er in keiner Weise an obige Verbindung (Schmelzpunkt 198°) addiren. Falck fafst letztere jetzt als *Benzenylimidoxim-carbonyl*,  $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-NH-]$ , auf. Das Product ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern verkohlt bei etwa 300°. Dasselbe entsteht auch aus dem *Benzenylamidoximkohlen säure-Aethyläther*<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 495; f. 1885, 1125 f., 1127 ff. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1481. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1132, 1133. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1132.

durch Erhitzen des letzteren, wie schon früher<sup>1)</sup> angegeben wurde. Das Benzenylimidoximcarbonyl löst sich, ausser in den früher<sup>1)</sup> angegebenen Flüssigkeiten, auch in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Das früher<sup>1)</sup> erwähnte *Silbersalz* desselben hat die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2O, Ag$ . Die *Salze*<sup>2)</sup> des Benzenylimidoximcarbonyls mit den Metallen der Erdalkalien resultiren beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen. — *Benzenyläthylimidoximcarbonyl*,  $C_6H_5C\equiv[=NO-CO=N(C_2H_5)-]$ , ergibt sich durch Einwirkung von etwas überschüssigem Jodäthyl auf das gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls bei 100°. Das Rohproduct giebt an Aether ein braunes, in Berührung mit verdünnter Natronlauge allmählich erstarrendes Oel ab. Durch Umkrystallisiren des Körpers aus Benzol resultiren Nadeln vom Schmelzpunkt 35 bis 36°. Das Benzenyläthylimidoximcarbonyl löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Gegen Säuren und Basen verhält es sich völlig indifferent; es wird von denselben nicht aufgenommen. — Behandelt man *Benzenylamidoxim* (2 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (2 Mol.) und Aethylenbromid (1 Mol.) einige Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, so entsteht *Dibenzenylamidoximäthylenäther*,  $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-C_2H_4-ON=, NH_2-]\equiv CC_6H_5$ , statt des erwarteten *Körpers*,  $C_6H_5C\equiv[=NO-C_2H_4-NH-]$ . Die Reaction erfolgt nach der Gleichung  $2[C_6H_5C(NH_2)=NONa] + C_2H_4Br_2 = C_6H_5C(NH_2)=NO-C_2H_4O-N=(NH_2)CC_6H_5 + 2NaBr$ . Zur Reindarstellung der Verbindung wird zur Trockne verdampft, mit Aether ausgezogen, dessen durch verdünnte Alkalilauge zum Erstarren gebrachter öliger Verdunstungsrückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es resultiren weisse, bei 155 bis 156° schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösen. Aus der Auflösung in Salzsäure welche den Körper leicht aufnimmt, fallen ihn Alkalien wieder aus. Letztere lösen die Substanz nicht und verändern sie auch

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1132. — <sup>2)</sup> Siehe Tiemann, Dieser JB. S. 1093.

nicht in gelinder Wärme. Das *Chlorhydrat* krystallisirt gut. Aus dessen wässeriger Lösung fällt Platinchlorid ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches *Chloroplatinat*. — Aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in möglichst wenig Chloral scheidet Wasser als weißes Krystallpulver das *Chloralbenzenylamidoxim*,  $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NH_2].CCl_3-COH$ , ab. Behufs der Reinigung wird dieses am besten in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Es schmilzt bei  $135^\circ$ , löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei längerem Erhitzen mit letzterem oder mit Schwefelsäure zerfällt die Verbindung in ihre näheren Componenten. — *Benzenyluramidoxim*,  $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NHCONH_2]$ , wird erhalten, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und cyansaurem Kalium in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Das anfangs ölige, aber unter Wasser rasch erstarrende Reactionsproduct erscheint aus kochendem Wasser in langen, dünnen, weißen, bei  $115^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche schwer von Wasser, leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin aufgenommen werden. Der Körper ist sehr indifferent. Weder Alkalilauge noch auch Säuren lösen ihn leicht. Unter den obigen Bedingungen ist aus *salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther* und cyansaurem Kalium der *Benzenyluramidoximäthyläther*,  $C_6H_5C\equiv[=N(OC_2H_5),-NHCONH_2]$ , nicht zu erhalten. Auch Carbanil reagirt nur langsam auf Benzenylamidoximäthyläther. Benzenyluramidoximäthyläther liefs sich in dem Reactionsproducte nicht auffinden. Phenylsenföl wirkte auf Benzenylamidoximäthyläther überhaupt nicht ein.

O. Schulz's <sup>1)</sup> Untersuchungen über *Benzenylazoxime* und *Benzenylazoximcarbonsäure* wurden schon im vorigen Jahresberichte besprochen <sup>2)</sup>.

M. Schöpf's <sup>3)</sup> Untersuchungen über *m-Mononitrobenzenylamidoxim* haben schon im vorigen Jahresberichte <sup>4)</sup> eine Besprechung gefunden. Der Schmelzpunkt des Körpers wird hier zu  $183^\circ$  (statt  $174^\circ$ ) angegeben, derjenige seines *Benzyläthers* zu  $50^\circ$  (statt  $58^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 471 (Ausz.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1133, 1135. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 1886, 821 (Ausz.). — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1121, 1123.

H. Müller<sup>1)</sup> hat aus *Thiobenzanilid* nach der von Tiemann<sup>2)</sup> aufgefundenen neuen, allgemeinen Reaction zur Darstellung von *Amidoximen* *Benzenylanilidoxim* dargestellt. — Zur Gewinnung des Thiobenzanilids wurde Benzanilid mit Phosphor-pentasulfid behandelt, die Schmelze mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Natronlauge behandelt, in Wasser gegossen und Salzsäure hinzugefügt. Das so gefällte Product bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe, bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. — Zur Darstellung des *Benzenylanilidoxims*,  $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NHC_6H_5]$ , erhitzt man die alkoholische Lösung des Thiobenzanilids mit äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda etwa 1½ Tage lang auf dem Wasserbade, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Der Abdampfungsrückstand wurde in Salzsäure gelöst, das Anilidoxim mit Natronlauge gefällt und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das reine Benzenylanilidoxim bildet feine, weisse, bei 136° schmelzende Nadeln. Es löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Der Körper hat saure und basische Eigenschaften, er löst sich daher in Alkalien und Säuren auf. Die *Salze* mit Säuren sind wohl charakterisirt. Das *Chlorhydrat*,  $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$ , welches durch Eindampfen der Lösung des Benzenylanilidoxims in Salzsäure erhalten werden kann, wird durch Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Mit Platinchlorid liefert es ein gut krystallisirendes *Chloroplatinat*. — *Benzoylbenzenylanilidoxim*,  $C_6H_5C\equiv[=NOCOC_6H_5,-NHC_6H_5]$ , stellt man aus äquimolekularen Mengen Benzenylanilidoxim und Benzoylchlorid unter schliesslichem gelindem Erwärmen dar. Sodann wird die feste Reaktionsmasse zerrieben, längere Zeit mit Wasser in Contact gelassen, mit Ammoniak gewaschen, in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Das Benzoylderivat erscheint derart in glänzenden, weissen, verfilzten, bei 116° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in Natronlauge, Wasser und Ligroïn, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol

1) Ber. 1886, 1669. — 2) Dieser JB. S. 1097.]

und Chloroform, schwer in Salzsäure lösen. — *Benzenylphenylimidoximcarbonyl*,  $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-N(C_6H_5)-]$ , resultirt durch tropfenweises Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim in Chloroform mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureäthyläther, der zuvor mit Chloroform verdünnt worden ist, kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, Verjagen des Chloroforms, Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Der Körper bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, weisse, bei 166 bis 167° schmelzende Nadeln. Er wird nicht von Wasser, schwer von Ligroïn, leicht von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen. Die sehr indifferente Verbindung löst sich weder in Säuren noch in Basen. — Der dem Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther von E. Falck<sup>1)</sup> entsprechende *Benzenylanilidoximkohlensäure - Aethyläther*,  $C_6H_5C\equiv[=NOCO_2C_2H_5,-NHC_6H_5]$ , liess sich nicht erhalten, sondern stets ergab sich sofort obiges Benzenylphenylimidoximcarbonyl. — Wird das Chlorhydrat des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge cyansaurem Kalium in concentrirter, wässriger Lösung zusammengebracht, so fällt krystallinisches *Benzenyluranilidoxim*,  $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NC_6H_5CONH_2]$ , nieder. Dieses erscheint aus verdünntem Weingeist in gelblichen, bei 165 bis 167° schmelzenden, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Nadeln. Salzsäure nimmt es schwer auf. Gegen Alkalien ist der Körper noch indifferenter. — *Benzenylanilidoximäthyläther*,  $C_6H_5C\equiv[=NOC_2H_5,-NHC_6H_5]$ , entsteht durch längeres Erhitzen einer Lösung des Benzenylanilidoxims in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und Jodäthyl in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade. Nach Verjagen des Alkohols, Aufnehmen in Aether, Schütteln des Auszuges mit Salzsäure und Fällen der so gewonnenen wässrigen Lösung mit Alkali bildet der Aethyläther einen bei 56° schmelzenden weissen Niederschlag, der rasch roth wird. — P. Krüger<sup>2)</sup> suchte denselben Aether aus *Benzenyläthoximchlorid*<sup>3)</sup> und Anilin darzustellen. Beim Arbeiten unter

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1132; dieser JB. S. 1098. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1673. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1128.

Druck bei 190 bis 200° erfolgte eine Einwirkung, anscheinend unter Bildung jenes Aethers. Das Hauptproduct der Reaction bildete jedoch eine indifferente, bei 164° schmelzende, in Wasser und Ligroin nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche *Verbindung* unbekannter Natur.

L. H. Schubart<sup>1)</sup> stellte *p-Homobenzenylamidoxim* und Derivate desselben dar. *p-Homobenzenylamidoxim*,  $(\text{CH}_3)_{[4]} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_{[1]} [= \text{NOH}, -\text{NH}_2]$ , entsteht durch directe Vereinigung von *p-Methylbenzonitril* mit Hydroxylamin. — Bei der Darstellung des *p-Methylbenzonitrils* aus *p-Diazotoluol* nach der Sandmeyer'schen<sup>2)</sup> Reaction hat es sich als vortheilhaft erwiesen, nicht das Cyankalium der heißen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, sondern beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zu mischen und dann erst zu erhitzen. — Um das *p-Homobenzenylamidoxim* zu gewinnen, wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von *p-Methylbenzonitril*, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda — die Salze in möglichst wenig Wasser gelöst — mit Alkohol bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt und diese sechs Stunden unter Verschluss auf 80 bis 90° erhitzt. Beim Verdunsten des Reactionsproductes scheidet sich das *p-Homobenzenylamidoxim* in Krystallen aus. Dasselbe bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser weisse, bei 145 bis 146° schmelzende Blättchen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in heissem Wasser, Benzol und Ligroin. Es zeigt durchaus das nämliche Verhalten wie das Benzenylamidoxim. Säuren und Alkalien nehmen das erstere gleich leicht auf, ohne eine Zersetzung zu bewirken. Das *p-Homobenzenylamidoxim* lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen wird *p-Methylbenzonitril* zurückgebildet. Das *Chlorhydrat*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , stellt farblose, bei 186 bis 187° schmelzende Prismen vor. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NaN}_2\text{O}$ , schied sich aus einer Auflösung äquivalenter Mengen Natriumäthylat und *p-Homobenzenylamidoxim* in absolutem Alkohol auf Zusatz von Aether als weisse Krystallmasse ab. Letztere wurde rasch ab-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1487. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473.

gesaugt und im Vacuum getrocknet. Das Salz ist stark hygroskopisch und zerfällt an feuchter Luft in p-Homobenzzenylamidoxim und Natriumhydrat. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer fällt p-Homobenzzenylamidoxim das *Kupfersalz* als schmutzig dunkelgrünen Niederschlag aus. Das Filtrat von diesem giebt auf Zusatz von Ammoniak eine weitere Fällung eines *basischen Kupfersalzes*. — Die *p-Homobenzzenylamidoximäther*,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\equiv[=\text{NOR},-\text{NH}_2]$ , entstehen durch fünfstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung des obigen Natriumsalzes mit den betreffenden Halogenalkylen. Man verdampft, setzt verdünnte Alkalilauge hinzu und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des letzteren stellt die gewünschten Aether vor. Diese sieden unzersetzt, werden aus ihren Lösungen in Säuren durch Alkalien gefällt und von einem Ueberschusse an letzteren nicht wieder gelöst. Der *Methyläther*,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\equiv[=\text{N O CH}_3, -\text{NH}_2]$ , erscheint aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt  $85^\circ$ , die von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der in gleicher Weise umkrystallisirte *Aethyläther*,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\equiv[=\text{N O C}_2\text{H}_5, -\text{NH}_2]$ , bildet Nadeln vom Schmelzpunkt  $64^\circ$  und von den Löslichkeitsverhältnissen des Methyläthers. — Bei langsamem Hinzufügen von Benzoylchlorid zu p-Homobenzzenylamidoxim, unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung, entsteht *Benzoyl-p-homobenzzenylamidoxim*,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\equiv[=\text{N O}-\text{C O C}_6\text{H}_5, -\text{NH}_2]$ . Zur Abscheidung des letzteren läßt man das Rohproduct mit Wasser einen Tag lang in Berührung, wäscht mit Ammoniaklösung, löst in Alkohol und setzt vorsichtig Wasser hinzu. Das so als weiße, krystallinische Masse sich ergebende Benzoylderivat schmilzt nach dem Trocknen bei  $173^\circ$ . Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus spaltet der Körper Wasser ab und geht in *p-Homobenzzenylasoximbenzenyl*,  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{11}\equiv[=\text{N O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-]$ , über. Dieses erscheint aus Alkohol auf geringem Wasserzusatz in langen, feinen, weißen, bei  $103^\circ$  schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in heißem, nicht in kaltem Wasser, in Säuren und Alkalien. Der Körper ist für sich oder mit Wasserdampf unzersetzt destillirbar.



H. Wolff<sup>1)</sup> hat das *Phenylallenylamidoxim*,  $C_6H_5CH=CH-C\equiv[N(OH),-NH_2]$ , dargestellt. — Zimmtsäurenitril<sup>2)</sup>, Hydroxylamin und Soda werden in äquivalenten Mengen und in wässerig-alkoholischer Flüssigkeit mehrere Tage in geschlossenem Gefäße auf 60 bis 70° erhitzt. Sodann verjagt man den Alkohol im Vacuum, säuert mit Salzsäure an, schüttelt unverändertes Nitril mit Aether aus, verdunstet aus der wässerigen Lösung den aufgenommenen Aether im Vacuum und neutralisirt mit Soda. Das abgeschiedene Phenylallenylamidoxim wurde in möglichst wenig Alkalilauge gelöst, aus dem Filtrate durch Kohlensäure wieder gefällt, in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate ergab sich das reine Amidoxim in stäbchenförmigen, abgeschrägten, bei 93° schmelzenden Prismen, welche von heißem Wasser, schwer von kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen werden. Der Körper liefert *Salze* mit Säuren und Alkalien. Wasser zersetzt das Amidoxim bei lange fortgesetztem Kochen. Das *Chlorhydrat*,  $C_9H_{10}N_2O.HCl$ , wird aus einer Lösung des Amidoxims in absolutem Aether durch Salzsäuregas gefällt. Aus der wässerigen Lösung resultirt es bei vorsichtigem Eindampfen in concentrisch gruppirten, flachen, unter Zersetzung bei 155° schmelzenden Prismen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ , krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Alkohol löslichen Nadeln. — Aus der Lösung des Amidoxims in absolutem Aether fällt bei tropfenweisem Zusatze der ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge Benzoylchlorid ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Extrahiren mit Aether und dem Waschen mit Wasser und verdünntem Ammoniak aus Alkohol in feinen, bei 160° schmelzenden Nadelchen krystallisirt und *Benzoylphenylallenylamidoxim*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NOCOC_6H_5-NH_2]$ , ist. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Aether, nicht in kaltem Wasser und Alkalilaugen, kaum in Säuren. — Beim Kochen der Verbindung mit Wasser geht dieselbe sofort in *Phenylallenylasoxim*—

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1507. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 486.

*benzenyl*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NO-C(C_6H_5)=N-]$ , über, welches letztere auch beim Erhitzen des Benzoylphenylallenylamidoxims etwas über dessen Schmelzpunkt hinaus entsteht. Das Phenylallenylazoximbenzenyl löst sich weder in Säuren noch in Alkalilangen. Es erscheint aus mäßig verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen, bei  $102^\circ$  schmelzenden Nadeln, die sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht in Benzol lösen und mit Wasserdampf nur schwer destilliren. — *Phenylallenylazoximäthenyl*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$ , wird durch kurzes Erwärmen äquivalenter Mengen von Acetanhydrid und Phenylallenylamidoxim gebildet. Das mit Säure und Alkali behandelte Rohproduct löst man entweder in Alkohol und entfärbt mit Thierkohle oder man treibt die Verbindung mit Wasserdämpfen über. Das Phenylallenylazoximäthenyl löst sich etwas in Säuren und ist aus Essigsäure umkrystallisirbar. Sonst hat es die Löslichkeitsverhältnisse des Phenylallenylazoximbenzenyls. Die Substanz schmilzt bei  $78^\circ$  und läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. — Wenn man das Natriumsalz des Phenylallenylamidoxims in alkoholischer Lösung fünf Stunden lang mit Jodmethyl erwärmt und dann den Alkohol verjagt, so hinterbleibt *Phenylallenylamidoximmethyläther*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NOCH_3,-NH_2]$ . Zur Reinigung wird dieser in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Alkali gefällt, diese Operation mehrfach wiederholt und schliesslich der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei  $98^\circ$ ; sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, fast nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser. Sie hat nur basische Eigenschaften. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht. — Der analog erhaltene *Phenylallenylamidoximäthyläther*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NOC_2H_5,-NH_2]$ , schmilzt bei  $83^\circ$ . Seine Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse gleichen denjenigen des Methyläthers. — *Phenylallenylazoximpropenyl-carbonsäure*,  $C_6H_5CH=CHC\equiv[=NO-C(CH_2-CH_2-CO_2H)=N-]$ , entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim. Man löst darauf in verdünnter Natronlauge, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure,

löst in verdünntem Alkohol, kocht mit Thierkohle und läßt krystallisiren. Die resultirenden, langen, glänzenden, weissen Prismen der Säure schmelzen bei  $114^{\circ}$  und lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, Benzol und heissem Wasser, schwer in Ligroin. Der saure Charakter ist ziemlich schwach ausgeprägt. Die Säure ist sehr beständig. Die *Salze* mit Alkalien und Ammoniak sind leicht in Wasser löslich. Das *Silbersalz*,  $C_{13}H_{11}N_2O_3Ag$ , ist ein weisser, pulveriger, in heissem Wasser unter partieller Zersetzung etwas löslicher Niederschlag.

O. Jacoby's<sup>1)</sup> Abhandlung „über kohlenstoffreichere, aliphatische Verbindungen“, welche vom *Caproamidoxim* und von Abkömmlingen des *Acetophenons*, *Zimmtsäuremethyletons* und *Benzils* handelte, hat anderwärts in diesem Jahresberichte<sup>2)</sup> Berücksichtigung gefunden.

G. Müller<sup>3)</sup> hat die aus dem *Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure-Aethyläther*<sup>4)</sup> durch Verseifen mit Alkalien hervorgehende *Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure*<sup>4)</sup>,  $(COOH)_{[1]}C_6H_4C_{[4]} \equiv [=N(OH), -NH_2]$ , näher untersucht. Jener Aether löst sich in starker Kalilauge bei schwachem Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Essigsäure obige Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich bei etwa  $220^{\circ}$  aufbläht und oberhalb  $330^{\circ}$  schmilzt. Um die Säure direct aus der *p*-Cyanbenzoësäure zu erhalten, behandelt man 1 Mol. der letzteren mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. kohlensaurem Natrium 18 Stunden lang in verdünnt-alkoholischer Lösung, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert mit Essigsäure an und krystallisirt die Fällung wie oben um. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol, kaum in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. In den verdünnten, wässerigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaures Zink und essigsaures Blei keine Niederschläge. Dagegen ruft schwefelsaures Kupfer eine grünlichblaue und salpetersaures

---

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 795 (Ausz.). — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 538 f. (Capramidoxim), und dieser JB.: Ketone (Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethyletons und Benzils). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1491. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1483.

Silber eine weiße, in siedendem Wasser unlösliche Fällung hervor. — Die Säure giebt leicht *Azoximderivate*. *Benzenylazoxim-äthenyl-p-carbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})_{[1]}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{[4]}=[=\text{NO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-]$ , bildet sich bei einstündigem Kochen von Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die durch viel Wasser gefällte und aus Benzol umkrystallisirte neue Säure schmilzt bei  $218^\circ$ , löst sich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform. Die verdünnte, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt nicht mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaurem Zink, wohl aber mit schwefelsaurem Kupfer eine grünliche und mit salpetersaurem Silber sowie essigsaurem Blei eine weiße Fällung. — Müller bezeichnet die *Substitutionsderivate des Dibenzenylazoxims*<sup>1)</sup>, in welchen die Substitution in der mit 2 Stickstoffatomen verbundenen Benzenylgruppe ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv$ ) erfolgt ist, als *I. Substitutionsderivate* und diejenigen Abkömmlinge, in welchen die Substitution in der mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom verbundenen Benzenylgruppe stattgehabt hat, als *II. Substitutionsderivate*. — Erwärmt man die Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, bis die Masse klar fließt, behandelt das in der Kälte erstarrte Product mit Natronlauge und säuert mit Salzsäure an, so fällt anscheinend die *Benzenylazoximbenzenyl-p-carbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv[=\text{NO}-, -\text{N}=]\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ , neben Benzoësäure aus. Die vollständige Trennung beider Säuren gelang seither nicht. — *Benzenylazoximpropenyl-p-benzenyl- $\omega$ -propenyl-dicarbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv[=\text{NO}-, -\text{N}=]\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ <sup>2)</sup>, entsteht durch Schmelzen der Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid. Sie ergiebt sich durch Lösen der Schmelze in Natronlauge und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure als weißes Krystallpulver. Sie ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. In höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 496. — <sup>2)</sup> Wohl besser *p-Benzenylazoxim- $\omega$ -propenyl-dicarbonsäure* zu bezeichnen.

wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt Kupfersulfat eine unlösliche blaue, essigsaures Blei eine unlösliche weiße Fällung; schwefelsaures Zink und salpetersaures Silber rufen weiße, in heißem Wasser leicht lösliche Niederschläge hervor. — Derselbe hat, von der *m*-Amidobenzoësäure ausgehend, auch die den obigen p-Derivaten entsprechenden Abkömmlinge der m-Reihe dargestellt. Um den *Aethyläther*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$ , jener Säure zu erhalten, löst man diese in heißem Alkohol, sättigt mit Salzsäuregas und fällt mit Aether. Es resultirt derart das *Chlorhydrat*,  $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$ , welches nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether bei 185° schmilzt. Der aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Soda als Oel zum Theil abgeschiedene freie Aethyläther löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Aether und siedet bei 294°. Aus demselben läßt sich mittelst der Sandmeyer'schen<sup>1)</sup> Reaction leicht der *m*-Cyanbenzoësäure-Aethyläther,  $C_6H_4(CN)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$ , erhalten, welcher sich in viel heißem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol löst. Er bildet feine, verfilzte, bei 48° schmelzende Nadeln. — Dieser Aether liefert bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin den *Benzenylamidoxim-m-carbonsäure-Aethyläther*,  $(CO_2C_2H_5)_{[3]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=N(OH), -NH_2]$ . Man erhitzt je 1 Mol. jener beiden Körper mit  $\frac{1}{2}$  Mol. kohlensaurem Natrium in verdünnt-alkoholischer Lösung einige Stunden auf 80 bis 100°, dampft ein und krystallisirt wiederholt aus Wasser um. Die so resultirenden Nadeln des Körpers schmelzen bei 118°, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Kalilauge verseift den Körper leicht. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Essigsäure die *Benzenylamidoxim-m-carbonsäure*,  $(CO_2H)_{[3]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=N(OH), -NH_2]$ , aus. Diese löst sich in überschüssiger Essigsäure und kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie entsteht auch bei 12stündigem Erhitzen von m-Cyanbenzoësäure<sup>2)</sup> (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Soda (1 Mol.) in verdünnt-alkoholischer Lösung auf 80 bis 100°. Die neue Säure

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1473.

schmilzt bei  $200^{\circ}$ , löst sich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, fast nicht in Chloroform und Benzol. In den wässrigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge, die sich in viel heißem Wasser lösen, salpetersaures Silber und schwefelsaures Zink dagegen fast unlösliche Fällungen. — *Benzenylazoximäthenyl-m-carbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})_{[3]}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{[1]}=[=\text{NO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-]$ , entsteht beim Erhitzen der Benzenylamidoxim-m-carbonsäure mit wenig Essigsäureanhydrid bis zur erfolgten Lösung. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser fällt die neue Verbindung als weißes, bei  $217^{\circ}$  schmelzendes, schwer in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches Krystallpulver aus. Die Salze mit Kupfer, Silber, Blei und Zink bilden in viel siedendem Wasser lösliche Niederschläge. — *Benzenylazoximpropenyl-m-benzenyl- $\omega$ -propenyldicarbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv[=\text{NO}-\text{C}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})=\text{N}-]$ <sup>1)</sup>, wird durch Schmelzen der Benzenylamidoxim-m-carbonsäure mit 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid, Lösen des Rohproductes in Natronlauge und Uebersättigen mit Salzsäure gewonnen. Aus heißem Wasser erscheint die neue Säure in Nadeln vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ . Sie wird leicht von Alkohol und Aether, schwer von Chloroform, nicht von Benzol aufgenommen. Das Kupfer-, Silber- und Bleisalz bilden in viel heißem Wasser lösliche Niederschläge. — *Benzenylazoximbenzenyl-m-carbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv[=\text{NO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-]$ , entsteht durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzenylamidoxim-m-carbonsäure, bis das Gemisch klar fließt. Man löst nunmehr in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und verjagt die gleichzeitig abgeschiedene Benzoësäure mit Wasserdampf. Das so sich ergebende weiße Krystallpulver der neuen Säure schmilzt bei  $218^{\circ}$ , löst sich in Eisessig, Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Benzol und Chloroform. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Silbersalz ein weißer Niederschlag. — Müller hat, von der o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) ausgehend, auch versucht, zu den obigen analogen Derivaten der o-Reihe zu gelangen. Durch Lösen der o-Amido-

<sup>1)</sup> Wohl besser *m-Benzenylazoxim- $\omega$ -propenyldicarbonsäure*.

benzoësäure in absolutem Alkohol, Sättigen mit Salzsäuregas und Zusatz von Aether ergab sich das *Chlorhydrat*,  $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$ , des *o-Amidobenzoësäure-Aethyläthers*. Dasselbe bildete nach wiederholtem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether ein weisses, bei  $150^\circ$  schmelzendes Krystallpulver, welches sehr leicht Salzsäure abgibt, z. B. schon beim Lösen in Wasser. Der aus der wässerigen Lösung dieses Salzes durch Soda als schweres Oel abgeschiedene *o-Amidobenzoësäure-Aethyläther*,  $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$ , liefert mit Hülfe der Sandmeyer'schen <sup>1)</sup> Reaction *o-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*,  $C_6H_4(CN)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$ . Dieser bildet bei  $70^\circ$  schmelzende, schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösliche Nadeln. Hydroxylamin greift ihn nur langsam an. Erhitzt man ihn (1 Mol.) in verdünnt-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und kohlensaurem Natrium ( $\frac{1}{2}$  Mol.) mehrere Tage lang auf  $80$  bis  $100^\circ$  und verdampft den Alkohol, so entsteht *Phtalimidoxim*,  $C_6H_4=[-C_{[1]}(=NOH)-NH-CO_{[2]}-]$ , welches aus dem zu erwartenden *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther* durch Abspaltung von Alkohol hervorgegangen sein mufs. Um das Phtalimidoxim von unverändertem *o-Cyanbenzoësäureäthyläther* zu trennen, zieht man ersteres durch Alkalilauge aus und fällt es mit Salzsäure, oder man zieht den *o-Cyanbenzoësäureäther* mit einem Gemische gleicher Theile Benzol und Ligroin aus. Das Phtalimidoxim löst sich in heifsem, verdünntem, sehr schwer in absolutem Alkohol, nicht in Benzol, Ligroin und Salzsäure. Es erscheint aus verdünntem Alkohol in weissen, bei  $250^\circ$  schmelzenden Nadeln. Bei einigem Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure geht es in *Phtalimid*,  $C_6H_4=[-CO-NH-CO-]$ , über. Letzteres liefert mit Hydroxylamin nicht wieder Phtalimidoxim. Dieses ist sehr beständig und geht durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht in die *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure* über.

W. Schweitzer <sup>2)</sup> beschreibt in einer „Zur Kenntnifs der *Safranine*“ betitelten Abhandlung zwei isomere *Monoäthylsafranine*,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 150.



$C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4$ . Das eine derselben, das  $\alpha$ -*Monoäthylsafranin*, erhält man durch Lösen von 10,4 g Aethyl-p-phenylendiamin und 12,7 g Anilin als Chlorhydrate in 700 ccm Wasser, Hinzufügen von etwas Eisessig, Erhitzen zum Kochen und allmählichen Zusatz einer Lösung von Kaliumdichromat, die im Liter 40 g des Salzes enthält. Dabei wurden von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit auf Filtrirpapier mit einem Tropfen der Chromatlösung benetzt. Die Farbe der Flüssigkeit war anfangs blau und ging dann durch Grün in Rothviolett über. Eine rothe Färbung an den Rändern der Schale zeigt die Safraninbildung an. Nach Verbrauch von 400 ccm der Oxydationsflüssigkeit blieb eine Probe der Reactionsflüssigkeit beim Betupfen mit ersterer auf Papier unverändert. Nunmehr wurde mit Kalkmilch versetzt, die rothe Safraninlösung abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung eingedampft. Es ergab sich alsdann das *salzsaure  $\alpha$ -Aethylsafranin* als metallglänzendes, blaugrünes Krystallpulver von grosser Hygroskopicität. Dasselbe löst sich mit schön rubinrother Farbe sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen besitzen bei reflectirtem Lichte eine sehr schöne, olivengrüne Fluorescenz, die durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhöht wird. Eine alkoholische Lösung des Salzes giebt mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss das schwer lösliche *Chloroplatinat*,  $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , in dunklen, kleinen Nadelchen mit schönem Metallglanz. Die aus dem Chlorhydrate durch Silberoxyd frei gemachte Base erschien aus Aether als nicht krystallisirende Masse, die in dünnen Lagen bei durchfallendem Lichte rubinroth, bei auffallendem cantharidengrün gefärbt erschien. Das Chlorhydrat liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die farblose Leukoverbindung. Diese löst sich, nach Zersetzen des Chlorzinndoppelsalzes durch überschüssige Natronlauge, mit grünlichgelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz in Aether. Die reine *Leukobase* und ihr salzsaures Salz liessen sich nicht isoliren, da sie bei Berührung mit der Luft sich zurückoxydirten. Auch ein beständiges Platindoppelsalz der Leukobase war nicht darstellbar. Durch Umsetzung des salzsauren Salzes des  $\alpha$ -Aethylsafranins mit salpeter-

saurem und schwefelsaurem Silber wurden das *Nitrat* und das *Sulfat* dargestellt. Ersteres stellte eine amorphe, im durchfallenden Lichte blauviolette, im reflectirten bronceglänzende, stark hygroskopische Masse vor. Das Sulfat war ein dunkelgrünes, cantharidenglänzendes Krystallpulver. Ein *Pikrat* der Base und ein *Chlorzinkdoppelsalz* des Chlorhydrats ließen sich nicht in wohl charakterisirter Form erhalten. Das  $\alpha$ -Aethylsafranin entsteht bei obigem Vorgange nach der Gleichung  $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_5 + 2 C_6H_5NH_2 + 4 O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4 H_2O$ . — Das  $\beta$ -*Monoäthylsafranin* wurde durch Lösen von 10,8 g p-Phenylendiamin, 7,7 g Anilin und 12,3 g Aethylanilin in Form ihrer Chlorhydrate in 500 ccm Wasser und Oxydation in der Hitze nach Zusatz von Essigsäure dargestellt. Bei der in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Oxydation waren 340 ccm einer Lösung von 60 g Kaliumdichromat im Liter erforderlich. Die Erscheinungen ähnelten dabei den oben angegebenen. Auch die Isolirung des *salzsauren Salzes* geschah wie früher. Dasselbe resultirte als amorphe, cantharidenglänzende, sehr stark hygroskopische Masse. Die Entstehung des  $\beta$ -Aethylsafranins erfolgt nach dem Schema  $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH(C_2H_5) + C_6H_5NH_2 + 4 O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4 H_2O$ . Die Farbe der Lösungen des Chlorhydrats in Wasser und Alkohol ähnelt sehr derjenigen der Lösungen des salzsauren  $\alpha$ -Aethylsafranins. Das *Chloroplatinat*,  $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , des  $\beta$ -Aethylsafranins bildet ein dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver, welches sehr schwer löslich ist und wegen seiner Zersetzlichkeit durch reines Wasser mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden muß. Die mit Hülfe von Silberoxyd aus dem Chlorhydrate abgeschiedene freie Base gleicht derjenigen des  $\alpha$ -Aethylsafranins sehr. Auch die Leukobase verhält sich analog dem  $\alpha$ -*Leukoäthylsafranin*. Ein charakteristisches *Pikrat* oder *Chlorzinkdoppelsalz* ließ sich auch von diesem Aethylsafranin nicht gewinnen. Das *Nitrat* ergab sich als dunkelgrüne krystallinische Masse. Das *Sulfat* glich demjenigen der  $\alpha$ -Base. Daß die beiden Aethylsafranine nicht identisch, sondern isomer sind, ergibt sich aus der Verschiedenheit der Chloroplatinate und Nitrate. Auch auf der Faser unterscheiden sich die beiden Farb-

stoffe von einander. Werden sie unter gleichen Bedingungen im gebrochenen Seifenbade auf Seide ausgefärbt, so zeigt das  $\alpha$ -Aethylsafranin ein größeres Färbevermögen als die  $\beta$ -Verbindung. Beide Färbungen werden nach dem Aviviren in essigsäurehaltigem Wasser hellviolett mit großem Glanze.  $\alpha$ -Aethylsafranin färbt dunkler, mit blauem Stich,  $\beta$ -Aethylsafranin heller und gelblicher. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird durch beide Farbstoffe ziemlich in gleicher Weise schön rothviolett gefärbt.

M. Andresen<sup>1)</sup> erachtet, daß *Safranin* und *Methylenblau* in innigster Beziehung zu einander stehen. — *Tetramethylsafranin*<sup>2)</sup>,  $C_6H_5N=[\text{---}C_6H_3N(CH_3)_2Cl, N^+C_6H_3N(CH_3)_2]$ , und *Methylen-*

*blau*,  $S=[\text{---}C_6H_3N(CH_3)_2Cl, N^+C_6H_3N(CH_3)_2]$ , lösen sich beide mit

schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Die Farbe der Flüssigkeiten geht beim Verdünnen in diejenige der rein wässerigen Lösungen über. Das Verhalten der *Farbstoffe* gegen Alkalien ist ein sehr ähnliches. Die Ausfärbungen auf Wolle sind in beiden Fällen sehr wenig lichtbeständig, nicht so diejenigen auf Baumwolle. Beide Farbstoffe lassen sich sehr schwer sulfoniren. Das Verhalten der *Leukoverbindungen* gegen Oxydationsmittel ist das gleiche. Sie gehen sehr leicht wieder in die Farbstoffe über. Bei der Reduction werden 2 Wasserstoffatome eingeführt. — Die nachstehenden Thatsachen sprechen für die

Formel  $C_6H_5N=[\text{---}C_6H_3NH \cdot HCl, N^+C_6H_3NH_2]$  des *Safranins*

[*Phenosafranin*, *Phenylensafranin*<sup>3)</sup>]. Hält man bei der Oxydation die richtigen Bedingungen ein, so liefern 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin<sup>4)</sup> fast die theoretische Ausbeute an Safranin. Dabei wird das p-Toluidin erst nach der Oxydation des p-Phenylendiamins mit dem o-Toluidin hinzugefügt. Ersetzt man das eine der Toluidine durch Anilin<sup>5)</sup>, so ist die Ausbeute etwas geringer. Neben dem *Diamin* müssen zwei *Monoamine* zugegen sein. Werden die blauen Oxydations-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2212. — <sup>2)</sup> *Tetramethylphenylensafranin*, JB. f. 1883, 722. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 722, 1813. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 722. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 1812.

producte von 1 Mol. p-Phenylendiamin unter sonst gleichen Umständen mit 1 Mol. nur eines einzigen Monoamins behandelt, so resultiren nur geringe Mengen eines safraninartigen Körpers. Das zweite Monoamin muß ein primäres sein. Dasselbe tritt unter Ausscheidung von 4 Atomen Wasserstoff ein. Außer Anilin können als „zweites“ Monoamin auch o-, p-Toluidin und die *Xylidine* fungiren. Die beste Ausbeute an Safranin erhält man mit p-Toluidin. Das in Anwendung kommende p-Diamin kann eine Amingruppe mit zwei Alkylen enthalten <sup>1)</sup>, ebenso das „erste“ Monoamin <sup>1)</sup>. Es ergeben sich in beiden Fällen gute Ausbeuten an zweifach resp. vierfach alkylirten Safraninen. Das Tetramethylsafranin (Tetramethylphenylensafranin <sup>2)</sup>) ist nicht diazotirbar. Die beiden Dimethylsafranine <sup>3)</sup> enthalten je eine diazotirbare Amidogruppe. Die Diazoverbindungen lassen sich mit je 1 Mol. der Naphtole oder Naphtolsulfosäuren zu gut charakterisirten, grünblauen Azofarbstoffen combiniren. Im Phenosafranin <sup>4)</sup> wird in wässriger Lösung, auch bei Anwendung von 2 Mol salpetriger Säure, nur eine Amidogruppe diazotirt. Die entstehende Diazoverbindung vereinigt sich mit nur 1 Mol. Naphtol. Als nach der Vorschrift von Nietzki <sup>4)</sup> zur Darstellung der Didiazoverbindung des Phenosafranins die Lösung des letzteren in concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser verdünnt wurde, daß ihre Farbe aus Grün in Blau überging, und 2 Mol. salpetrige Säure hinzugebracht wurden, nahm das grüne Reactionsproduct nur 1 Mol. Naphtol auf. Es war also nur eine einzige Amidogruppe diazotirt worden. Indessen hatte der gewonnene Azokörper andere Eigenschaften als der in wässriger Lösung bereitete und dann mit Naphtol combinirte. Das Diäthylsafranin <sup>5)</sup>,  $C_6H_5N=[-C_6H_3N(C_2H_5)_2Cl, N\overset{|}{C_6H_3}NH_2]$ , kann nach Nietzki <sup>5)</sup> in eine Monoacetylverbindung verwandelt werden. Das Phenosafranin,  $C_6H_5N=[-C_6H_3NH.HCl, N\overset{|}{C_6H_3}NH_2]$ , kann hingegen zwei Acetyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1812. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 722. — <sup>3)</sup> Dasselbst (*Dimethylphenylensafranin*); ferner dieser JB. S. 1119. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1813. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 1813.

gruppen aufnehmen <sup>1)</sup>. Aus dem Diacetylphenosafranin läßt sich, im Gegensatze zum Phenosafranin, das Chlor durch verdünnte Alkalien leicht abspalten. — Das zweite, am Aufbau des Safranins beteiligte Monoamin scheint in die o-Position zu dem die Kerne verbindenden Stickstoffatome einzugreifen. Da die durch gemeinschaftliche Oxydation von *p*- mit *m*-Diaminen dargestellten blauen *Producte* (Toluylenblau <sup>2)</sup>), welche bei der Oxydation für sich einen Safraninkörper liefern, nur dann glatt entstehen, wenn das *m*-Diamin eine freie *p*-Stellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so legt Andresen der *Leukoverbindung* des blauen Oxydationsproductes von *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *m-Phenylendiamin* die Constitution  $N_{[5]}(CH_3)_2C_6H_4-[2]NH_{[6]}-C_6H_3(NH_{2[3]}, NH_{2[5]})$  bei. Bei der Oxydation liefert diese Verbindung das zugehörige *Safranin*,  $(CH_3)_2N_{[5]}C_6H_3=[-2]NH_{[6]}-[-3]NH_{[5]}-]C_6H_2(CH_3)_{[2]}(NH_2)_{[3]}$ .

A. Bernthsen <sup>3)</sup> erörterte weiter <sup>4)</sup> die Constitution der *Safranine* als *Phenazinderivate*. Seine Ansichten stimmen im Wesentlichen zu denjenigen von Andresen <sup>5)</sup>. Die *Leukoverbindung* des *Phenosafranins* ist ein *Diamidoderivat* des in einer Imidogruppe phenylirten *Hydrophenazins*,  $C_6H_4=[-NH-, -N(C_6H_5)-] = C_6H_4$ . — Der einfachste Vertreter der Safraningruppe ist das *Phenosafranin* <sup>6)</sup>,  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot HCl$ , dessen Trimethylderivat das gewöhnliche Safranin,  $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$ , ist. Das Phenosafranin leitet sich vom einfachsten Toluylenroth (*Diamidophenazin*),  $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$ , durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms in letzterem durch Phenyl ab. Daß diese Phenylgruppe an dasjenige Stickstoffatom tritt, welches die „zweimalige“ Verbindung der beiden anderen Benzolreste vermittelt, läßt sich aus den Untersuchungen von Nietzki <sup>7)</sup> über die Safraninbildung folgern, namentlich aus dem Umstande, daß die Indamine Zwischenproducte bei der Safraninbildung sind. Die *Leukoverbindung*

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1813. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 1174. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2890. —

<sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1067 (Bernthsen und Schweitzer, Phenazin als *Mutter-substanz von Farbstoffen*). — <sup>5)</sup> Dieser JB., vorstehende Abhandlung. —

<sup>6)</sup> JB. f. 1883, 1813. — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 1812.

des *Phenosafranins* entsteht nach Nietzki durch Oxydation von 1 Mol. *p*-*Diamidodiphenylamin*<sup>1)</sup> (*Leukoindamin*) und Anilin. Bernthsen drückt diesen Proceß durch folgende Gleichung aus:  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 - 4\text{H} = (\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{=[—NH—, —N(C}_6\text{H}_5\text{)—]—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)$  (*Leukophenosafranin*). Dieser Auffassung entspricht die Beobachtung Nietzki's, daß nur primäre Amine mit dem Leukoindamin Safranine erzeugen. Die gewöhnliche *Safraninbildung* durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. *p*-*Diamin* mit 2 Mol. *Monoamin* geht nach folgender Gleichung vor sich, z. B.  $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 - 6\text{H} = \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{=[—NH—, —N(C}_6\text{H}_5\text{)—]—C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  (*Leukophenosafranin*). Diese Anschauung erklärt auch, warum nach Nietzki (a. a. O.) in einem der beiden Monamine die *p*-Stelle zur Amidogruppe nicht besetzt sein darf, jenes Monamin aber nicht primär zu sein braucht. Sie trägt ferner den zwei Amidogruppen im Safranin Rechnung. Zufolge dieser Theorie der Safraninbildung müßten die beiden, aus *p*-*Aethylphenylendiamin* mit Anilin und aus *p*-*Phenylendiamin*, Anilin und *Monoäthylanilin* erhaltenen *Monoäthylsafranine*, welche W. Schweitzer<sup>2)</sup> für isomer hält, identisch sein. Ebenso müßten sich die beiden *Diäthylsafranine* verhalten, welche aus *Diäthyl-p-phenylendiamin* mit Anilin und aus *p*-*Phenylendiamin* mit Anilin und *Diäthylanilin* hervorgehen und nach Nietzki (a. a. O.) nicht identisch sind. — Wie das Toluylenroth hat auch das *Leukophenosafranin* große Analogie mit den *Farbstoffen* der *Methylenblaugruppe*. Ersteres,  $\text{NH}=[\text{—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—N(C}_6\text{H}_5\text{)—(NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{—}]$ , entsteht aus *p*-*Diamidodiphenylamin* durch Erwärmen in wässriger Lösung mit Anilin, *Leukothionin* (die Leukobase des Lauth'schen Violett's),  $\text{NH}=[\text{—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—S—(NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{—}]$ , durch Erhitzen der festen Base mit Schwefel. — Für das, nach Nietzki 2 Atome Wasserstoff weniger als die Leukoverbindung enthaltende Phenosafranin resp. für dessen *Chlorhydrat* sind die beiden folgenden Formeln möglich:  $\text{N}=[\text{—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—N(C}_6\text{H}_5\text{)—(NH}\cdot\text{HCl)C}_6\text{H}_3\text{—}]$  und  $\text{N}=[\text{—C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—, —C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{—}]\text{=N(C}_6\text{H}_5\text{)Cl}$ .

1) JB. f. 1883, 1812. — 2) Dieser JB. S. 1111.

O. N. Witt's<sup>1)</sup> Ansicht über die Constitution der *Safranine* weicht zum Theil erheblich von derjenigen von Andresen<sup>2)</sup> und Bernthsen<sup>3)</sup> ab, welche für das *Chlorhydrat* des *Phenosafranins* die Formeln  $C_6H_5N=[-C_6H_3(NH_2Cl)-N-C_6H_3(NH_2)-]$  resp.  $N=[-C_6H_3(NH_2)-, -C_6H_3(NH_2)-]=N(C_6H_5)Cl$  — *Diamidophenylazoniumchlorid* — aufstellten. Keine dieser beiden Formeln erklärt die Existenzfähigkeit<sup>4)</sup> isomerer Dialkylsafranine. Witt drückt die Constitution der *Leukobase* des *Phenosafranins* durch die folgende asymmetrische Formel aus:  $N\equiv[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}-_{[2]}NH-_{[1]}C_6H_4_{[2]}]=N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$ . Die hieraus abzuleitende Formel des salzsauren *Phenosafranins* ist diejenige eines *Diamidophenazoniumchlorides*. Sie unterscheidet sich von Bernthsen's obiger Formel nur durch die Stellung der Amidogruppen, wie sich aus einer Vergleichung der betreffenden beiden Formeln  $N=[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}, -_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}-]=_{[2]}N(Cl)(C_6H_5)$  (Bernthsen), resp.  $N=[-C_6H_5, -_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[3]}-]=_{[2]}N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$  (Witt) ergibt. Die letztere Formel erklärt die Existenz isomerer *Mono*-<sup>5)</sup> und *Dialkylsafranine*. Nach Witt ist die Aehnlichkeit des Safranins mit dem *Methylenblau* nicht so groß, wie Andresen (a. a. O.) und Bernthsen (a. a. O.) angaben.

R. Nietzki<sup>6)</sup> behandelte die Geschichte der *Safraninfarbstoffe*. Aus Seinen früheren<sup>7)</sup> Untersuchungen ging hervor, daß höchst wahrscheinlich das Safranin zwei Amidogruppen enthalte, sowie ferner eine sehr stark basische Stickstoffgruppe, die weder diazotirbar noch acetylrirbar sei, also tertiär oder quaternär gebunden sein müsse. Ferner hatten jene Untersuchungen einen nahen Zusammenhang der Safranine mit den amidirten Diphenylaminen gezeigt und Beziehungen zum Triphenylamin wahrscheinlich gemacht. Derselbe versuchte jetzt, die eigentliche Muttersubstanz der Safranine durch Ersatz der Amidogruppen im *Pheno*-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3121. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1113. — <sup>3)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung. — <sup>4)</sup> Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (zwei Diäthylsafranine); dieser JB., die nachfolgende Abhandlung. — <sup>5)</sup> Vgl. Schweitzer, diesen JB. S. 1111. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 3017. — <sup>7)</sup> JB. f. 1883, 1812 ff.



*safranin*,  $C_{18}H_{14}N_4$  <sup>1)</sup>, mittelst Wasserstoff darzustellen. Die eine Amidogruppe liefs sich sehr leicht durch Kochen des Farbstoffes mit Alkohol, Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natrium eliminiren. Das sehr schwer zu reinigende *Reactionsproduct* giebt ein schön krystallisirendes *Chlorzinkdoppelsalz*. Die Analysen des *Jodides*, *Chloroplatinates* und *Acetylderivates* ergeben für das Product die Formel  $C_{18}H_{13}N_3$ . Dieser *Farbstoff* färbt bläulicher als das Phenosafranin. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun, und geht die Farbe beim Verdünnen mit Wasser successive durch Grün in Roth über, ohne daß eine blaue Zwischenfarbe auftritt. Die ätherische Lösung der *Base* dieses Farbstoffes ist roth gefärbt. Das violette *Monoacetylderivat* liefert mit Säuren schön krystallisirende gelbe Salze. — Das Bindschedler'sche <sup>2)</sup> *Dimethylsafranin* giebt einen Körper von sehr ähnlichen Charakteren, welcher sich zu Säuren ganz analog verhält. Vermuthlich hat derselbe die Formel  $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$ . — Die zweite Amidogruppe des Phenosafranins läfst sich viel schwerer als die erste entfernen. Die obige Verbindung  $C_{18}H_{13}N_3$  ist nur in sehr stark saurer Lösung diazotirbar. Die entstehende *Diazoverbindung* ist sehr zersetzlich. Ihre saure Lösung ist gelbbraun gefärbt. Die durch Zersetzung des Diazokörpers mit Alkohol resultirende *Base* ist rothviolett und giebt mit verdünnten Säuren bräunlichgelbe *Salze*. Die Lösungen in concentrirten Säuren haben die gleiche Farbe. Der Körper zeigt genau die Reactionen der acetylrten Safranine <sup>3)</sup>. Es scheint danach für die Farbe der Safraninkörper gleichgültig zu sein, ob acetylrte Amidogruppen oder keine Amidogruppen vorhanden sind. Dies ergiebt sich ferner auch für das Dimethylsafranin <sup>4)</sup>. Die alkoholische Lösung des letzteren fluorescirt. Sein *Acetylderivat* bildet violette *Salze*, wie die obige *Verbindung*  $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$ . Die alkoholischen Lösungen der beiderseitigen Salze fluoresciren nicht. Die von

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1813. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*). — <sup>3)</sup> Siehe Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (*Diacetylphenosafranin*). — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*).

Andresen<sup>1)</sup> und Bernthsen<sup>2)</sup> für das *einfachste Safranin* aufgestellten Constitutionsformeln  $N=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$  und  $(C_6H_5, Cl)N=[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_3(NH_2)-]$  entbehren noch des sicheren Beweises und es stehen denselben manche That- sachen entgegen. Beispielsweise sprechen gegen die zweite Formel die beziehungsweisen Verschiedenheiten zwischen den beiden isomeren Diäthyl-<sup>3)</sup> und Monoäthylsafraninen<sup>4)</sup>. Auf ähnliche Weise, wie diese vier Körper erhalten worden waren, ist nun Nietzki zu zwei isomeren *Dimethylsafraninen* gelangt, welche auffallende Unterschiede im Habitus der Krystalle und in der Löslichkeit aller ihrer *Salze* zeigten. Die erste Formel (Andresen) läßt zwei isomere *Diäthylsafranine* zu, nämlich  $N=[-C_6H_3(NR_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$  und  $N=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3-NR_2(Cl)-]$ . Die zweite Formel läßt eine Diazoverbindung zu, die erste aber nicht wohl. Trotzdem lassen sich beide Diäthylsafranine diazotiren. Sie liefern schön blaue, zweisäurige *Diazoverbindungen*. Auch die Entstehung einer Tetrazoverbindung<sup>5)</sup> aus dem Phenosafranin spricht gegen die obige Formel für das letztere von Andresen. — Derselbe<sup>6)</sup> besprach weiter die Constitution der *Safranine*. Auf Seine Veranlassung hat O. Lehmann die *Nitrate* der beiden isomeren *Dimethylsafranine*<sup>7)</sup> krystallographisch untersucht. Das Nitrat des aus p-Phenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin bereiteten Dimethylsafranins krystallisirt auf dem Objectträger aus heißem Wasser in schmalen, braunen Blättchen mit abgerundeten Um- rissen, deren Auslöschungsrichtung der Längsrichtung parallel ist. Um die Krystalle bildet sich ein Hof. Das Nitrat des Dimethyl- safranins (aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin) von Bind- schedler<sup>8)</sup> scheidet sich unter gleichen Erscheinungen in platt- gedrückten braunen Nadeln aus, deren eine Auslöschungsrichtung

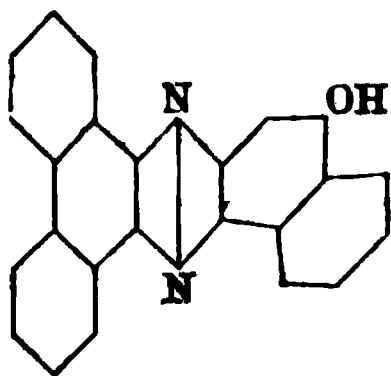
1) Dieser JB. S. 1113. — 2) Dieser JB. S. 1115. — 3) JB. f. 1883, 1813. — 4) Schweitzer, dieser JB. S. 1111. — 5) JB. f. 1883, 1813 (*zweimal diazotirtes Phenosafranin*). — 6) Ber. 1886, 3163. — 7) Siehe die vorstehende Abhandlung. — 8) JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*).

ebenfalls der Längsrichtung parallel ist. Die Umrisse sind auch hier nicht scharf ausgebildet. Aus einer gemeinsamen Lösung scheiden sich die beiden Nitrate völlig getrennt von einander und gleichzeitig aus. Derselbe hat die sechs isomeren *Xylidine* <sup>1)</sup> mit *p*-Diamidodiphenylamin zusammen oxydirt, um zu erfahren, ob dabei *Safraninbildung* erfolge. Das Xylidin,  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[2,3]}$ , ergab Spuren Safranin. Die Xylidine,  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[2,6]}$ ,  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[2,5]}$  und  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[3,5]}$ , lieferten kein Safranin, ebensowenig das *Mesidin*,  $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_3_{[2,4,6]}$ , und das *Isocumidin*,  $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_3_{[3,4,5]}$ . Dagegen gaben die Xylidine,  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[3,4]}$  und  $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_2_{[2,4]}$ , sowie das *Pseudocumidin*,  $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_3_{[2,4,5]}$ , Safranine. Nach diesen Versuchen liefern Basen, in welchen die beiden o-Stellungen zur Amidogruppe besetzt sind, kein Safranin, ebensowenig aber auch einige der anderen Basen. Nietzki neigt sich der unsymmetrischen Formel  $(NH_2)C_6H_4N(Cl) \equiv \underbrace{[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_4-]}$  von Witt <sup>2)</sup> für das *Phenosafrafin* zu. — A. Bernthsen <sup>3)</sup> machte einige Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung Nietzki's.

O. N. Witt <sup>4)</sup> berichtete über die *Eurhodine* und Laurent's <sup>5)</sup> *Naphtase*. — Nach Desselben <sup>6)</sup> Untersuchungen tritt bei der Ueberführung der Piria'schen <sup>7)</sup> *Naphtionsäure* [ $\alpha_1\alpha_2$ -*Naphtylaminsulfosäure* <sup>8)</sup>] in Azofarbstoffe die substituierende Azogruppe in die  $\beta$ -Stellung ein. In Folge dessen entsteht bekanntlich <sup>6)</sup> bei der Reduction dieser Farbstoffe eine *Sulfosäure* des *o*-*Naphtylen*-*diamins*, welche bei der Behandlung mit *Phenanthrenchinon* glatt in die *Sulfosäure* des *Diphenylennaphtazins* [*Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure* <sup>9)</sup>] übergeht. Letztere Sulfosäure läßt sich nun sehr leicht und glatt durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in das seither noch unbekannte *Eurhodol*,  $C_{24}H_{14}N_2O$ ,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 887 ff. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1117. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3258 [1]. — <sup>4)</sup> Daselbst 2791. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 59, 384; JB. f. 1885, 1071. — <sup>6)</sup> Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths). — <sup>7)</sup> JB. f. 1850, 501. — <sup>8)</sup> JB. f. 1874, 719; f. 1876, 676. — <sup>9)</sup> Witt bezeichnet die Körper dieser Classe von jetzt ab als „*Azine*“.

überführen. Zu dem Ende wird das früher<sup>1)</sup> beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Sulfosäure (welches am zerstreuten Tageslichte roth wird), in einer Silberschale mit so viel concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzt, daß nach Auflösung des letzteren und Verjagen des überschüssigen Wassers ein steifer gelber Brei entsteht, und dieser so lange erhitzt, bis die Farbe plötzlich in ein reines Zinnoberroth übergeht. Man verdünnt die Schmelze mälsig mit Wasser und trägt in überschüssige Salzsäure ein. Es scheidet sich dann das *salzsaure Eurhodol* als zinnoberrothes Pulver ab. Das freie Eurhodol, welches in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, kann in folgender Weise krystallisirt erhalten werden. Das Chlorhydrat löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in siedendem Phenol. Wird nun diese, auf etwa 100° abgekühlte Lösung mit sehr schwach anilinhaltigem, kochendem Alkohol versetzt, so wird die Lösung gelb und es scheidet sich das freie Eurhodol in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Die Constitution des Körpers ist nach Witt die folgende:

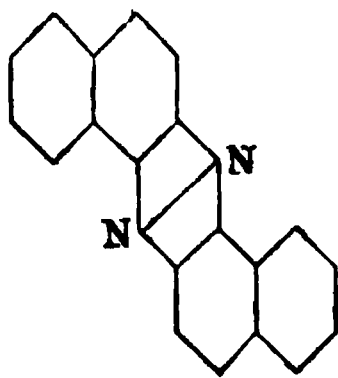


Die Substanz ist unter theilweiser Verkohlung sublimirbar. In siedender rauchender Salpetersäure löst sie sich unter Erzeugung eines *Nitroderivates*. Die Lösung des Eurhodols in concentrirter Schwefelsäure ist äusserst intensiv und rein blau gefärbt.

Wahrscheinlich entsteht dabei das *sauere Sulfat*. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser geht die blaue Farbe plötzlich in ein prachtvolles Carminroth über, indem sich das *neutrale Sulfat* bildet, welches sich in feinen Kryställchen abscheidet. Beim Erhitzen obiger blauen Lösung geht die Farbe durch Violett in Roth und dann rasch in Gelb über, indem eine *Sulfosäure* entsteht, die Wolle schwefelgelb färbt. Eine andere Sulfosäure — wahrscheinlich eine *Monosulfosäure* — bildet sich durch Erwärmen des Eurhodols mit rauchender

<sup>1)</sup> Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Const. der Naphtionsäure und des Congoroths).

Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei eine rein violette Lösung resultirt. Auf Zusatz von Wasser und Natriumacetat fällt das saure Natriumsalz dieser Säure als gelatinöser rother Niederschlag aus. Das Eurhodol wird beim Reiben stark elektrisch. — Wird die oben erwähnte Sulfosäure des *o*-Naphtylendiamins statt mit Phenanthrenchinon, mit  $\beta$ -Naphtochinon behandelt, so entsteht in schlechter Ausbeute  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazinsulfosäure. Diese giebt beim Schmelzen mit Aetzkali ein dem obigen ähnliches Eurhodol, welches nicht weiter untersucht wurde. — Das diesen Substanzen zu Grunde liegende  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazin



ist identisch mit Laurent's<sup>1)</sup> Naphtase, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als seither angenommen wurde. Die Naphtase besitzt deutlich basische Eigenschaften, die bisher übersehen worden waren. Aus ihrer violetten Lösung<sup>2)</sup> in concentrirter Schwefelsäure wird näm-

lich die Naphtase nicht sofort abgeschieden, sondern es entsteht zunächst eine intensiv orangegelbe Lösung, welche erst bei weiterem Zusatze von Wasser gefällt wird. Zur Darstellung der Naphtase ( $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazin) versetzte Witt eine Lösung von 4,6 g reinem salzsaurem *o*-Naphtylendiamin (dargestellt durch Reduction von Phenylazo- $\beta$ -naphtylamin) in möglichst wenig heißem Wasser, nach dem Erkalten, mit 5 g krystallisirtem essigsauerm Natrium und 50 ccm Eisessig, kühlte in einer Kältemischung ab und fügte eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 3,2 g  $\beta$ -Naphtochinon in 50 ccm Eisessig hinzu. Es schied sich beim Stehen die Naphtase in schwarzbraunen Krystallen ab, die durch Waschen mit heißem Alkohol und Sublimiren oder Destilliren gereinigt wurden. Um den Körper krystallisirt zu erhalten, löst man ihn in siedendem Naphtalin, läßt erkalten und kocht mit Alkohol oder Benzol aus, wodurch sich das  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazin in schönen, gelben, bei 275° schmelzenden Nadeln ergiebt. Die Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, Benzol und Eisessig, mit schwacher violetter

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 59, 384; siehe Nietzki u. Goll, JB. f. 1885, 1071. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1072.

Fluorescenz, reichlicher in Phenol und Anilin. Die Ausbeuten an  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthazin (Naphase) bei obigem Verfahren waren nicht befriedigend. Die Eigenschaften der Verbindung stimmten völlig zu denjenigen der nach Dörr's<sup>1)</sup> Angaben aus  $\alpha$ -Nitronaphtalin dargestellten Naphase.

J. Mauthner und W. Suida<sup>2)</sup> haben aus Derivaten des *Anilins* und *o-Toluidins* *Indol*,  $C_8H_7N$ , zu erhalten gesucht. Anscheinend entstanden Spuren des letzteren bei der Destillation mit Zinkstaub aus *Phenylglycocoll*, dessen Aether und Amiden, etwas größere Mengen aus dem Anilid, ferner aus *Turtranilid* und *Succinanilid*. Viel günstigere Resultate lieferten *Acetyl-o-toluidin*, *Polyform-o-toluid*, *o-Tolylglycocoll* und ferner die folgenden neuen o-Toluidinderivate: *Aethylenditolyldiamin*, *Diäthylenditolyldiamin*, *Oxal-o-toluid* und *Oxal-o-toluidsäure*. — Um *Aethylenditolyldiamin*,  $C_{16}H_{20}N_2$ , zu erhalten, wurde o-Toluidin (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) bis zum Aufhören der Reaction erhitzt, das Product mit Kalilauge behandelt, mit Aether aufgenommen und der Auszug verdunstet. Der in Alkohol leichter lösliche Theil des Rückstandes gab durch Fällern mit Schwefelsäure das *Sulfat*,  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$ . Das aus diesem wieder abgeschiedene Aethylenditolyldiamin erscheint aus heißem, verdünntem Alkohol in Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Die aus Ligroin gewonnenen großen, rhombischen Tafeln schmelzen bei 75 bis 76°. Concentrirte Salpetersäure löst mit tiefpurpurrother Farbe. Die *Nitrosoverbindung* scheidet sich aus salzsaurer Lösung ölig ab. Eisenchlorid giebt in der Wärme eine tiefbraune Färbung. Das aus salzsaurer Lösung ausgefällte *Chloroplatinat*,  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , ist hellgelb. — Der beim Ausziehen der vorigen Base aus dem Reactionsproducte von o-Toluidin und Aethylenbromid u. s. w. mit Alkohol hinterbleibende Körper ist *Diäthylenditolyldiamin*,  $C_{18}H_{22}N_2$ . Das Product erscheint aus kochendem Alkohol in farblosen, bei 170 bis 171° schmelzenden

<sup>1)</sup> JB. f. 1870, 561. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 7, 230; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93.

Nadeln. Das *Chloroplatinat* fällt aus salzsaurer Flüssigkeit als hellgelber, unlöslicher Niederschlag aus. Mit salpetrigsaurem Natrium giebt die salzsaurer Lösung der Base keine Fällung. Salpetersäure erzeugt keine Rothfärbung, ebensowenig Eisenchlorid eine Braunfärbung. — Um *Oxal-o-toluid*,  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ , zu gewinnen, erhitzt man o-Toluidin (20 g) mit Oxalsäureäthyläther (13,6 g), gießt in verdünnte Salzsäure, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus heißem Alkohol um. Die sich ergebenden weißen Schuppen schmelzen bei 188 bis 190°. Der Körper gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Oxalanilide. — Zur Darstellung der *Oxal-o-toluidsäure*,  $C_9H_8NO_3$ , wird äthyloxalsaures Kalium (30 g) mit o-Toluidin (25 ccm) auf 180 bis 190° erhitzt, bis die Reaction aufhört und die Masse wieder fest geworden ist. Man löst sodann in Wasser, fällt das Filtrat mit Schwefelsäure und krystallisirt die krystallinisch ausfallende Säure zwei- bis dreimal aus heißem Wasser um. Die sich ergebenden feinen, farblosen Nadeln enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Die Säure löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform, nicht in Petroleumäther. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 136 bis 137° unter Zersetzung, zersetzt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 100 bis 110°. Die wasserfreie Säure hat keinen festen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen der Säure über freiem Feuer destillirt o-Toluidin über. Letzteres scheidet sich auch beim Erhitzen der Lösung in concentrirter Kalilauge aus. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Oxal-o-toluidsäure in der Kälte auf und läßt beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist roth. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Das *Kaliumsalz* erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, seidenglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Seine wässrige Lösung giebt mit Baryum- und Calciumsalzen weiße, mit Eisenoxydsalzen gelbe, mit Kupfersalzen weiße oder grüne Niederschläge. Das *Calciumsalz*,  $(C_9H_8NO_3)_2Ca$ , wird aus der Lösung der freien Säure in farblosen, schwer löslichen Nadeln gewonnen. Das in analoger Weise erhaltene *Baryumsalz*,



$(C_9H_7NO_3)_2Ba \cdot H_2O$ , stellt farblose, auch in heißem Wasser schwer lösliche Nadeln vor. Das in gleicher Weise gewonnene *Silbersalz*,  $C_9H_7NO_3Ag$ , bildet schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die sich aus heißem Wasser umkrystallisiren lassen. Eine Lösung der freien Säure giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief orange-farbigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die so erhaltene Lösung wird beim Erwärmen tief rothbraun und giebt starken Chinongeruch. Kupfersulfat erzeugt in der Lösung der Säure eine bläulichweisse, essigsaures Kupfer eine gelbgrüne Fällung. Quecksilberchlorid liefert weder mit der Säure, noch auch mit ihrem Kaliumsalze einen Niederschlag. Um aus dieser Säure *Indol* zu gewinnen, unterwirft man am besten das Baryumsalz der trockenen Destillation. Beim Behandeln des theilweise erstarrten Destillates mit Aether bleibt *Di-o-tolylharnstoff*,  $C_{15}H_{16}N_2O$  vom Schmelzpunkt 247 bis 248°<sup>1)</sup> zurück. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, erstere sodann verdunstet und das hinterbleibende Oel in Benzollösung mit Pikrinsäure versetzt. Beim Hinzufügen von Petroleumäther schied sich die *Pikrinsäureverbindung* des Indols in dunkelrothen Nadeln ab. Beim Umkrystallisiren der letzteren aus wenig heißem Benzol hinterblieb in beträchtlicher Menge eine noch näher zu untersuchende, gelbe, aus Alkohol in schönen Prismen krystallisirende *Verbindung*. Aus der Pikrinsäureverbindung des Indols wurde letzteres durch Uebergießen mit Ammoniak, Destilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren der aus dem Destillate sich abscheidenden farblosen Blätter aus Wasser rein erhalten (Schmelzpunkt 51 bis 52°).

Nach A. Pictet<sup>2)</sup> ist das von Etard<sup>3)</sup> aus *Benzyliden-o-toluidin* beim Durchleiten durch glühende Röhren erhaltene *Methylphenanthridin*,  $C_{14}H_{11}N$ , ein *Phenylindol*, und zwar das  $\alpha$ -Derivat,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(C_6H_5)$ . Das  $\alpha$ -*Phenylindol* läßt sich auch in folgender Weise darstellen. Das nach der Methode von Gräbe und Bungener<sup>4)</sup> in fast theoretischer

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 349, 351. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1063. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 534. —  
<sup>4)</sup> JB. f. 1879, 561.

Ausbeute zu gewinnende *Desoxybenzoïn* wird unter Kühlung mit Eis in vier Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, der ölige Niederschlag mit Aether ausgezogen, welcher ein weißes, noch zu untersuchendes *Pulver* ungelöst läßt, die Aetherlösung verdunstet, das resultirende, größtentheils aus *o*-*Mononitrodesoxybenzoïn*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ , bestehende Oel mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt, nach Auflösen der Reaction das Ganze mit Aether extrahirt, die Aetherlösung zunächst mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann abdestillirt. Dabei hinterblieb das  $\alpha$ -Phenylindol, welches aus dem unbeständigen *o*-*Monoamidodesoxybenzoïn*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ , durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen war. Ein Acetylderivat des  $\alpha$ -Phenylindols liefs sich seither nicht erhalten. — Um das  $\alpha$ -Phenylindol aus *Benzyliden-o-toluidin* (Siedepunkt  $316,5^\circ$ , Thermometer ganz im Dampf, 723 mm Druck) zu gewinnen, leitet man letzteres durch eine schwach rothglühende Glasröhre und destillirt das Product fractionirt. Zuerst gehen Toluol und Benzonitril über, dann folgt eine aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $209^\circ$  krystallisirende *Verbindung* in geringer Menge und schließlicb steigt das Thermometer rasch über  $300^\circ$  hinaus. Alles jetzt Destillirende wird in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem das  $\alpha$ -Phenylindol (30 Proc. der theoretischen Menge) in farblosen Blättchen krystallisirt. In der Mutterlauge hinterbleibt ein noch nicht untersuchtes Oel. — *Benzyliden-p-toluidin*, welches bei  $326^\circ$  siedet (Thermometer ganz im Dampf, 723 mm Druck) liefert bei gleicher Behandlung kein dem Phenylindol entsprechendes Derivat. — Das  $\alpha$ -Phenylindol krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, bei  $187^\circ$  schmelzenden, oberhalb  $360^\circ$  siedenden und leicht sublimirenden Blättchen. Es verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Sein Geruch erinnert an den des Indols, ist aber aromatischer. Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv violett. Das *Pikrat* ist roth, unbeständig.

Das  $\alpha$ -Phenylindol löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth. Alkalilaugen nehmen es nicht auf und schmelzendes Kaliumhydrat greift es nicht an. Mit Jodäthyl verbindet es sich bei 100° nicht. Es hat sehr schwach basischen Charakter und löst sich daher nicht in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man ein *Chloroplatinat* in kleinen, hochrothen Nadeln, welche Wasser oder Alkohol sofort zersetzen. Bei der Reduction des  $\alpha$ -Phenylindols mit Zinn und Salzsäure entsteht eine flüssige *Dihydroverbindung*, die mit Wasserdampf leicht übergeht, eine ziegelrothe Fichten-span-Reaction giebt, sich leicht in Mineralsäuren löst und ein *Nitrosoderivat* liefert. Das *Chloroplatinat* bildet breite, gelbrothe, in Alkohol unlösliche, wasserfreie, bei 191° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das  $\alpha$ -Phenylindol widersteht sehr der Oxydation durch Chromsäure und Eisessig, Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure, selbst bei tagelangem Kochen. — Auch *Acet-o-toluidin* liefert beim Leiten durch glühende Röhren *Indolderivate*.

S. Hegel<sup>1)</sup> besprach einige *Indolderivate*. Er hat, in Fortsetzung der Versuche von E. Fischer und Hefs<sup>2)</sup> über die Zersetzung der *Verbindungen secundärer aromatischer Hydrazine* mit der *Brenztraubensäure* bei der Behandlung mit Säuren in Ammoniak und *alkyilirte Indolcarbonsäuren*, diese Reaction bei den *Methyl-* und *Aethylderivaten* des *o-* und *p-Tolylhydrazins* untersucht. In allen Fällen entstanden die entsprechenden Indolkörper. Es scheint somit der Vorgang bei allen einfacheren aromatischen Hydrazinen der gleiche zu sein, wenn noch ein zur Stickstoffgruppe in *o*-Position befindliches Wasserstoffatom des Benzols vorhanden ist. Hegel nennt die neuen Körper der Kürze wegen *Tolindole*. — Um *Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*,  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ , darzustellen, wurde *Methyl-p-tolylhydrazin* durch Reduction von *Methyl-p-tolylnitrosoamin*<sup>3)</sup> bereitet.

1) Ann. Chem. 232, 214. — 2) JB. f. 1884, 888 ff. — 3) JB. f. 1878, 470.

Die Rohbase brachte Er in kalter, schwach salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Brenztraubensäure zusammen. Es schied sich langsam ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Ligroin oder Aether in gelben Prismen erscheint. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heißem Ligroin. Er schmilzt bei  $83,5^{\circ}$  unter Zersetzung. — *Methyl-p-tolindolcarbonsäure*,  $C_{11}H_{11}NO_2$ , ergibt sich, wenn man die Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit 20 Thln. 10procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Zunächst löst sich unter Rothfärbung Alles auf und bald darauf scheidet sich die neue Substanz ab. Man löst sie in verdünnter Natronlauge, kocht mit Thierkohle und fällt das erkaltete Filtrat mit Salzsäure. Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet weiße, bei  $221^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende, schwer in Aether, leichter in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Ligroin löslichen Nadeln. Aus der Lösung in Natronlauge fällt ein Ueberschuß der letzteren das *Natriumsalz* als schwer löslichen Niederschlag. — *Methyl-p-tolindol* entsteht bei längerem Erhitzen der vorigen Substanz auf 220 bis  $230^{\circ}$  unter Kohlensäureabgabe. Das rückständige braune Oel liefert durch Destillation mit Dampf, Extrahiren mit Aether, Trocknen und abermaliges Destilliren ein hauptsächlich bei 242 bis  $245^{\circ}$  übergehendes Product. Dieses giebt mit Pikrinsäure in ätherischer Flüssigkeit ein schön krystallisirtes Product. Rauchende Salpetersäure erzeugt zunächst eine Rothfärbung, dann eine rothe Fällung. Spuren der Verbindung färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth. Alkohol, Aether und Benzol nehmen den Körper leicht auf. — *Methylpseudotolisatin*,  $C_{10}H_9NO_2$ , wird in folgender Weise gewonnen. Versetzt man die möglichst neutrale Lösung der *Methyl-p-tolindolcarbonsäure* in Natronlauge mit unterchlorigsaurem Natrium, so scheidet sich ein gelbes krystallinisches Chlorderivat ab. Dieses krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$ . Schon kochendes Wasser verwandelt das Chlorid theilweise in Methylpseudotolisatin, welches sich beim Erkalten in rothen, bei  $148^{\circ}$  schmelzenden Nadeln ausscheidet. — Um *Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*,

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ , darzustellen, wurde p-Toluidin durch Erhitzen mit Jodäthyl im Rohre äthylirt, das Aethylderivat in das *Nitrosoamin* und dieses in *Aethyl-p-tolylhydrazin* verwandelt. Die Rohbase löst man in möglichst schwacher Salzsäure und fügt in der Kälte die berechnete Menge Brenztraubensäure hinzu. Es scheidet sich dann die Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure bei kurzem Stehen als bald erstarrendes Oel ab, welches aus Ligroin oder Aether in feinen, büschelförmig vereinten Nadeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, heißem Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst. — *Aethyl-p-tolindolcarbonsäure*,  $C_{11}H_{13}NO_2$ , läßt sich am besten erhalten, wenn man Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit Phosphorsäure zersetzt. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkalien, nicht in Ligroin. Sie schmilzt bei  $202^\circ$ . — *Aethyl-p-tolindol*,  $C_{11}H_{13}N$ , erhält man durch längeres Erhitzen der vorigen Säure, etwas über ihren Schmelzpunkt. Das ölige, mit Wasserdampf flüchtige und in Aether lösliche Product siedet bei  $253$  bis  $255^\circ$ . Die Dämpfe oder eine Lösung der Verbindung färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettroth. — Um *Aethylpseudo-p-tolisatin*,  $C_{11}H_{11}NO_2$ , zu erhalten, gießt man eine schwach alkalische Lösung von *Aethyl-p-tolindolcarbonsäure* in eine frisch bereitete Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, kocht den ausfallenden schweren Niederschlag längere Zeit mit Wasser und läßt das Filtrat erkalten. Dabei krystallisirt der Körper in langen, dunkelrothen, bei  $109^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. — Duisberg <sup>1)</sup> hatte den Schmelzpunkt derselben Verbindung (*Aethyl-p-methylpseudoisatin*) zu  $109$  bis  $110^\circ$  angegeben. — *Methyl-o-tolindolcarbonsäure*,  $C_{11}H_{11}NO_2$ , wird erhalten, wenn man das aus *Methyl-o-tolyl-nitrosoamin* <sup>2)</sup> zu gewinnende *Methylo-tolylhydrazin* in schwach saurer Lösung mit der berechneten Menge Brenztraubensäure versetzt. Das ausfallende gelbe Oel (*Methyl-o-tolylhydrazinbrenztraubensäure* ?), welches nicht erstarren wollte, wurde nach dem Waschen mit 20 Thln. Phosphorsäurelösung vom

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1151. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 469.

specifischen Gewicht 1,17 auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach kurzer Zeit sich abscheidende Methyl-o-tolindolcarbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 209 bis 210°. Die Eigenschaften entsprechen ziemlich denjenigen der p-Verbindung; nur löst sich das o-Derivat auch in der Kälte äusserst leicht in Alkohol. Aus Benzol erscheint die o-Verbindung in feinen weissen Nadeln, die sich in viel heissem Ligroin lösen. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt hinaus entweicht Kohlensäure und es entsteht *Methyl-o-tolindol*, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und deutlich nach Indol riecht. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt der Körper violettroth. In ätherischer Lösung erzeugt Pikrinsäure und in wässriger Lösung salpetrige Säure die charakteristischen Reactionen des Indols. — *Methylpseudo-o-tolisatin*,  $C_{10}H_9NO_2$ , wird durch Eintragen einer schwach alkalischen Lösung der Methyl-o-tolindolcarbonsäure in eine kalte Lösung von überschüssigem unterchlorigsaurem Natrium, Kochen des ausfallenden — aus Ligroin in Blättchen vom Schmelzpunkt 152° erscheinenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen — gechlorten Productes mit Wasser, Eindampfen und Erkaltenlassen in ziegelrothen, bei 157° schmelzenden Nadeln erhalten. Der Körper giebt die Reactionen der schon beschriebenen Isatine.

E. Fischer<sup>1)</sup> untersuchte das Verhalten der *Indole*, und zwar zunächst dasjenige der drei *Methylindeole*<sup>2)</sup>, gegen *Aldehyde*, *Säureanhydride* und *Diazokörper*. Am leichtesten reagierte *Methylketol* (*Pr 2-Methylindol*), weniger leicht das flüssige, bei 240° siedende *Pr 1<sub>n</sub>-Methylindol*<sup>3)</sup>, noch schwerer und zum Theil in anderer Richtung *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*). — Beim Erhitzen von 1 Thl. *Benzaldehyd* mit 2 Thln. *Methylketol* auf dem Wasserbade entsteht eine röthliche Krystallmasse, welche nach dem Auskochen mit Alkohol aus Aceton sehr schön krystallisirt. Die nunmehr farblose Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_6H_5-CH$

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2988. — <sup>2)</sup> Vgl. E. Fischer, diesen JB. S. 1136. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1884, 889, 893.

$=(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$ . Sie entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute, unter Austritt von Wasser. Mit *Paraldehyd* verläuft die Reaction in Gegenwart von sehr wenig Chlorzink in ähnlicher Weise. Das Product liefs sich aus Alkohol oder Aceton leicht krystallisirt erhalten. *Pr 1<sub>n</sub>-Methy lindol* reagirt mit *Benzaldehyd* bei 100° sehr langsam. In Gegenwart von wenig Chlorzink erstarrt dagegen nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden das Ganze zu einer rothen Krystallmasse. Die *Verbindung* krystallisirt sehr schön aus Aceton, schmilzt bei 197° und ist isomer mit der Substanz aus Methylketol. *Skatol* und *Benzaldehyd* vereinigen sich in Gegenwart von Chlorzink erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade zu einem harzigen Producte. Aus der Lösung des letzteren in wenig heifsem Alkohol scheiden sich in der Kälte farblose, schöne Krystalle aus, die viel leichter als die seither beschriebenen Substanzen löslich sind und bei niedrigerer Temperatur schmelzen. Fischer hält dafür, daß bei der Reaction der beiden zuerst angeführten Methy lindole mit Benzaldehyd das Wasserstoffatom Pr-3 ersetzt werde. Danach würde das *Benzylidenmethylketol* (aus Methylketol) die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=[\text{—C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH—C}_6\text{H}_4]_2$  besitzen. — Die auf dem Wasserbade

erhaltene Schmelze aus gleichen Theilen *Phtalsäureanhydrid* und *Methylketol* erstarrt nach Zusatz von wenig Chlorzink in  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden zu einer rothen Krystallmasse. Das mit Wasser ausgekochte und aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Product,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ , entwickelt etwas oberhalb 200° Kohlensäure und liefert eine tiefrothe Flüssigkeit. Der Körper löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. *Pr 1<sub>n</sub>-Methy lindol* giebt mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink bei Wasserbadwärme eine krystallisirte *Verbindung*, welche in Alkalien unlöslich ist. — Die von Jackson <sup>1)</sup> angegebene Formel  $\text{C}_6\text{H}_4=[\text{—CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—N}(\text{COCH}_3)\text{—}]$  für das von Ihm aus Methylketol mit *Acetanhydrid* und essigsaurem Natrium gewonnene *Acetylmethylketol* erscheint nach Fischer unwahrscheinlich. Eine verdünnte alkoholische Lösung des Körpers giebt durch Er-

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 500.



wärmen mit *salzsaurem Phenylhydrazin* und *essigsaurem Natrium* auf dem Wasserbade ein Oel, aus welchem sich leicht eine schön krystallisierende *Verbindung*,  $C_{17}H_{17}N_3$ , gewinnen liefs. Letztere entsteht aus je 1 Mol. des Acetylderivates und des Hydrazins unter Austritt von Wasser. Da Säureamide sich unter gleichen Verhältnissen nicht mit Phenylhydrazin verbinden, so spricht jene Reaction dafür, daß im Methylketol die Acetylgruppe an den Kohlenstoff, und zwar wahrscheinlich in der Stelle Pr-3, tritt, so daß jenes *Acetylmethylketol* die Formel  $C_6H_4=[-C(COCH_3)=C(CH_3)-NH-]$  haben würde. Das *Pr 1<sub>n</sub>-Methylindol* liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink auf dem Wasserbade eine dem Acetylmethylketol sehr ähnliche *Acetylverbindung*, in welcher das Acetyl an Kohlenstoff gelagert sein muß. Das Gleiche dürfte für das *Acetylindol* von Baeyer<sup>1)</sup> gelten. — *Methylketol* reagirt mit *Diazobenzolchlorid* in Gegenwart von essigsauren Salzen und in wässerig-alkoholischer Lösung leicht. Es entsteht *Methylketolazobenzol*,  $C_6H_5N=NC_9H_8N$ , welches in gelben, bei 115 bis 116° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht neben Anilin das leicht krystallisierende *Amidomethylketol*, dessen *Chlorhydrat* schwer löslich ist.

E. Fischer<sup>2)</sup> hat eine allgemeine, bequeme und ergiebige Methode zur Darstellung von *Indolderivaten* aufgefunden, bei welcher die Verbindungen *primärer* und *secundärer aromatischer Hydrazine* mit allen gesättigten *Ketonen* und *Ketonsäuren*, die neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, sowie mit allen *Aldehyden*, welche neben der Aldehydgruppe ein Methylen enthalten, als Ausgangsmaterialien dienen können. Die Reaction verläuft immer im gleichen Sinne. Das äußere Stickstoffatom der Hydrazingruppe tritt als Ammoniak aus, das zweite Stickstoffatom verbindet sich mit dem Kohlenstoff der ursprünglichen Carbonyl- oder Aldehydgruppe und die benachbarte Methyl- oder Methylengruppe greift in den Benzolkern ein. — So lieferte *Acetonphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=C(CH_3)_2$ ,<sup>3)</sup> beim Erhitzen

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 474. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1563. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 803.

mit Chlorzink (5 Thln.) auf  $180^{\circ}$ , sowie nachfolgendem Destilliren mit Wasserdampf *Methylketol*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(CH_3)$  (*Pr 2-Methylindol*), in einer Ausbeute von mehr als 60 Proc. der theoretischen. — *Methyläthylketonphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=C(CH_3, C_2H_5)$ , <sup>1)</sup> liefert unter ähnlichen Umständen das bei  $106^{\circ}$  schmelzende *Pr 2, 3-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , <sup>1)</sup> welches die bekannte Fichtenspanreaction nicht zeigt. Mit salpetriger Säure giebt der Körper glatt das *Nitrosoamin*,  $C_6H_4=[-(CCH_3)=, -N(NO)-]\equiv C(CH_3)$ , welches durch Reduction mit Zinnchlorür in das Dimethylindol zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen des Methyläthylketonphenylhydrazins mit Chlorzink entsteht ferner noch ein zweites *Indolderivat*, das die Fichtenspanreaction (roth) giebt und wahrscheinlich das dem Methylketol (*Pr 2-Methylindol*) entsprechende *Pr 2-Aethylindol* vorstellt. — Aus *Methylpropylketonphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=C(CH_3)C_3H_7$ , <sup>1)</sup> resultirt das flüssige, unzersetzt destillirende *Pr 2, 3-Methyläthylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_2H_5)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , <sup>1)</sup> dessen *Nitrosoamin* ölig ist. — Das *Pr 1, 2-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ , vom Schmelzpunkt  $56^{\circ}$  und das *Pr 1, 2-Methylphenylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, -N(CH_3)-]\equiv C(C_6H_5)$ , vom Schmelzpunkt 100 bis  $101^{\circ}$ , entstehen aus *Acetonmethylphenylhydrazin*,  $C_6H_5N(CH_3)-N=C(CH_3)_2$ , resp. aus *Acetophenonmethylphenylhydrazin*. Beide Indole <sup>2)</sup> geben sehr kräftig die Fichtenspanreaction. — Aus *Acetophenonphenylhydrazin* <sup>3)</sup> resultirt in nahezu theoretischer Ausbeute das bei  $186^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -*Phenylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(C_6H_5)$  (*Pr 2-Phenylindol*), von Pictet <sup>4)</sup>. — *Pr 2, 3-Diphenylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=, -NH-]\equiv C(C_6H_5)$ , <sup>5)</sup> entsteht zufolge A. Schlieper <sup>5)</sup> sehr leicht aus *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* <sup>6)</sup> nach obiger Methode oder durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Dasselbe schmilzt bei 122 bis  $123^{\circ}$ , destillirt unzersetzt, ist geruchlos und giebt die Fichtenspanreaction nicht. — *Propylidenphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=CH-CH_2-CH_3$ , <sup>7)</sup> welches sehr

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1141. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1147 (Degen, Indole aus Methylphenylhydrazin). — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 803. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1126. — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 1143 f. — <sup>6)</sup> Daselbst 1142. — <sup>7)</sup> Daselbst 1143 f.

leicht aus *Phenylhydrazin* und *Propylaldehyd* gewonnen wird, ergibt beim Vermischen mit Chlorzink, schon ohne äußere Zufuhr von Wärme, eine lebhafte, rasch verlaufende Reaction, bei welcher *Skatol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv CH$  (*Pr 3-Methylindol* <sup>1)</sup>), entsteht. Die Ausbeute beträgt etwa ein Drittel vom Gewichte des Hydrazinderivates. — Nach Wenzig wird das Skatol durch nascirenden Wasserstoff ebenso leicht wie Methylketol in die *Dihydroverbindung*,  $C_6H_4=[-CH(CH_3)-, -NH-]=CH_2$ , verwandelt, welche bei 226 bis 227° siedet. Das *Chlorhydrat*,  $(C_9H_9N)_2 \cdot HCl$ , des Skatols krystallisirt und löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether. Mit Brom giebt das Skatol krystallinische *Bromsubstitutionsproducte* und mit salpetriger Säure ein gewöhnliches *Nitrosoamin*, das in niedriger Temperatur erstarrt und bei der Reduction wieder Skatol liefert. Ganz reines Skatol schmilzt bei 95° (uncorr.) und riecht stark nach Fäces. — *Homologe des Skatols* lassen sich aus den *Hydrazinderivaten* des *Valeraldehyds* und des *Oenanthols* gewinnen. — Die *ungesättigten Aldehyde* zeigen ein verschiedenartiges Verhalten. So giebt *Acrolein* mit *Phenylhydrazin* unter heftiger Reaction ein zunächst öliges Product, aus welchem sich in schönen Krystallen die *Verbindung*  $C_6H_5-N_2H(C_3H_4)$  gewinnen läßt. — Nach Fischer und Knoevenagel ist der Körper, welcher in der Chlorzinkschmelze kein *Indolderivat* giebt, wahrscheinlich in der folgenden Weise constituirt:  $C_6H_5N-CH_2-CH_2-CH=N$ . Ein Homologes dieses *Acro-*

*leinderivates* entsteht aus Phenylhydrazin und *Mesityloxyd*. Beide Körper sind unzersetzt flüchtige Basen. — *Indol* läßt sich nicht aus *Aethylidenphenylhydrazin* <sup>2)</sup>, wohl aber in kleiner Menge aus *Phenylhydrazinbrenztraubensäure* <sup>3)</sup> mit Hülfe von Chlorzink (bei 195 bis 200°) erhalten. Der *Methyl-* oder der *Aethyläther* jener Säure liefern bei gleicher Behandlung glatt die *Aether* der *Pr 2-Indolcarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(CO_2H)$ . Die letztere Säure krystallisirt in feinen, langen Nadeln. Sie löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1144. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 732; f. 1883, 805. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 804.

Sie schmilzt gegen  $200^{\circ}$  unter schwacher Zersetzung in Indol und Kohlensäure, indem sie theilweise sublimirt. — Die *Phenylhydrazinlävulinsäure*,  $C_6H_5-N_2H=C(CH_3)CH_2-CH_2-CO_2H$ <sup>1)</sup>, entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen der Componenten in essigsaurer Lösung. Sie schmilzt bei  $108^{\circ}$ , wird durch Mineralsäuren leicht in ihre Componenten gespalten und verwandelt sich beim Erhitzen auf  $170^{\circ}$  glatt in das *Anhydrid*,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , welches bei  $107^{\circ}$  schmilzt, unzersetzt destillirt und wahrscheinlich den Ring  $C_6H_5-N-C-C-C-C-N$  enthält. Wird jene Säure mit Chlorzink auf 135 bis  $140^{\circ}$  längere Zeit erhitzt, so entsteht *Pr 2, 3-Methylindoleessigsäure*,  $C_6H_4=[-C(CH_2COOH)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , welche beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleibt. Die aus Eisessig umkrystallisirte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 195 bis  $200^{\circ}$ , wobei Kohlensäure und das obige, bei  $106^{\circ}$  schmelzende *Pr 2, 3-Dimethylindol* entstehen. — *Methylphenylhydrazinlävulinsäure-Aethyläther*<sup>2)</sup> liefert beim Schmelzen mit Chlorzink den Aether der *Pr 1, 2, 3-Dimethylindoleessigsäure*,  $C_6H_4=[-C(CH_2CO_2H)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ <sup>2)</sup>. Die freie Säure schmilzt bei  $186^{\circ}$  und zerfällt in höherer Temperatur in Kohlensäure und *Pr 1, 2, 3-Trimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ <sup>2)</sup>. Letzteres ist flüssig, destillirt unzersetzt und giebt die Fichtenspanreaction nicht. — Degen<sup>3)</sup> erhielt aus *Methylphenylhydrazinacetessigäther* durch Erhitzen mit Chlorzink den Aether der *Pr-1, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure*,  $C_6H_4=[-C(CO_2H)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ . Die freie Säure schmilzt bei  $200^{\circ}$ , indem sie in Kohlensäure und das bei  $56^{\circ}$  schmelzende *Pr 1, 2-Dimethylindol*<sup>3)</sup> zerfällt. — Die Darstellung von *Indolderivaten* aus den Verbindungen des *Acetessigäthers* mit *primären Hydrazinen* gelingt schwerer. Versetzt man das ölige, directe Reactionsproduct aus Acetessigäther und *Phenylhydrazin* (*Phenylhydrazinacetessigäther*)<sup>4)</sup> sofort mit Chlorzink und erhitzt auf 135 bis  $140^{\circ}$ , so entstehen Indolderivate in kleiner Menge. Analog verhalten

1) E. Fischer, JB. f. 1883, 805. — 2) Siehe Degen, diesen JB. S. 1147 (Indole aus Methylphenylhydrazin). — 3) Dasselbst S. 1147 f. — 4) JB. f. 1884, 874.

sich die Producte aus Acetessigäther mit den *Homologen* des Phenylhydrazins, der *Hydrazinbenzoësauren* und der *Hydrazinsulfosauren*. Auch in der Naphtalinreihe ist die Reaction noch anwendbar. Die schön krystallisirende Verbindung des  $\beta$ -*Naphtylhydrazins* mit *Aceton* (*Aceton- $\beta$ -naphtylhydrazin*)<sup>1)</sup> liefert beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° ein öliges Product, welches im Vacuum unzersetzt destillirt, den Fichtenspan intensiv blauviolett färbt und ein dunkelrothes *Pikrat* giebt. Es scheint ein *Indol* vorzuliegen.

Derselbe<sup>2)</sup> berichtete ausführlicher<sup>3)</sup> über die Synthese von *Indolderivaten*. Nachzutragen ist Folgendes: Aus den Verbindungen der *Hydrazine* mit *Ketonen*, welche neben dem Carbonyl zugleich Methyl und Methylen enthalten, können beim Erhitzen mit Chlorzink zwei isomere *Indolderivate* entstehen. So giebt *Methyläthylketonphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=C(CH_3)C_2H_5$ <sup>4)</sup>, das *Pr 2-Aethylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C-C_2H_5$ , neben *Pr 2,3-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ <sup>5)</sup>, letzteres in überwiegender Menge. — Aus den Verbindungen des *Acetaldehyds* mit den *Hydrazinen* der *Benzolreihe* ließen sich seither keine *Indole* gewinnen. Dagegen giebt *Acetaldehyd- $\beta$ -naphtylhydrazin* (*Aethyliden- $\beta$ -naphtylhydrazin*)<sup>6)</sup> in kleiner Menge ein *Naphtindol*. Glatte verläuft die Synthese bei den Verbindungen der kohlenstoffreicheren *Aldehyde* mit *Hydrazinen*. So ergeben *Propylidenphenylhydrazin*<sup>7)</sup>,  $C_6H_5N_2H=CH-CH_2-CH_3$  (siehe vorige Abhandlung), *Phenyläthylidenphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2H=CH-CH_2C_6H_5$ , und *Propylidenmethylphenylhydrazin*,  $C_6H_5N_2(CH_3)=CH-CH_2-CH_3$ <sup>8)</sup>, beziehungsweise *Skatol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv CH$ , *Pr 3-Phenylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=, -NH-]\equiv CH$ , und *Pr 1,3-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -N(CH_3)-]\equiv CH$ <sup>9)</sup>, stets neben Ammoniak. — Von den Verbindungen der *Ketonsäuren* (*Brenztraubensäure*, *Lävulinsäure* und *Acetessigäther*) mit den secundären

<sup>1)</sup> Schlieper, dieser JB. S. 1156 f. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 236, 116. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1884, 888; dieser JB., vorstehende Abhandlung. — <sup>4)</sup> Fischer, dieser JB. S. 1140 f. — <sup>5)</sup> Dasselbst 1140. — <sup>6)</sup> Dieser JB. S. 1157. —

<sup>7)</sup> Fischer, dieser JB. S. 1143. — <sup>8)</sup> Degen, dieser JB. S. 1152.

Hydrazinen liefert diejenige<sup>1)</sup> der ersteren Säure mit *Methylphenylhydrazin* schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren *Pr 1*, *2-Methylindolcarbonsäure*<sup>1)</sup>. Um aus den Verbindungen der *Brenztraubensäure* mit *primären Hydrazinen* *Indolderivate* zu erhalten, muß man die Aether der ersteren mit den Hydrazinen verbinden und die Producte mit Chlorzink erhitzen. Die zunächst entstehenden Aether der Indolcarbonsäuren werden schon durch die Hitze theilweise verseift. Manchmal verliert die Carbonsäure auch noch gleichzeitig Kohlensäure. So liefert  $\beta$ -*Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther*<sup>2)</sup> in der Chlorzinkschmelze in überwiegender Menge freies  $\beta$ -*Naphtindol*<sup>2)</sup>. — Wird frisch bereiteter *Phenylhydrazinacetessigäther*<sup>3)</sup> mit Chlorzink rasch auf 135 bis 140° erhitzt, so entsteht vorwiegend Oxy-methylchinizin<sup>3)</sup>. Nebenher treten aber auch *Indolderivate* auf. Die Verbindungen des Acetessigäthers mit den *secundären Hydrazinen* werden mit Hülfe von Chlorzink leicht in *Indolderivate* verwandelt (siehe die vorige Abhandlung). — Bei der Darstellung von *Indolderivaten* mit Hülfe von Chlorzink aus Verbindungen der Hydrazine müssen die Mengenverhältnisse der Reagentien, die Temperatur und die Zeitdauer bei dem Erhitzen, je nach den einzelnen Fällen, in der mannigfachsten Weise variirt werden. Geht man von den Verbindungen der gewöhnlichen *Ketone* mit den *Hydrazinen* aus, so kann man auch Mineralsäuren statt des Chlorzinks als Ammoniak entziehendes Mittel anwenden. So giebt *Desoxybenzoinphenylhydrazin* beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt *Pr 2*, *3-Diphenylindol* (siehe die vorige Abhandlung). Ferner entsteht durch Erwärmen von *Acetonphenylhydrazin* mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° oder durch Sättigen jenes Hydrazides mit gasförmiger Salzsäure und rasches Erhitzen *Methylketol*. Auch durch andere Metallchloride kann das Zinkchlorid ersetzt werden, am besten durch Zinnchlorür. Vortheilhaft ist diese Abänderung indessen nicht. — Fischer bezeichnet den stickstoffhaltigen Ring des *Indols*, welcher ein

<sup>1)</sup> JB. f. 1884 889. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1158 (Schlieper). — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 874.

Pyrrolring ist, mit *Pr*. Die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolringe mit dem Stickstoff, im Benzolringe mit dem entsprechenden Kohlenstoffatome. Der Zahl für die Stellung des Stickstoffs setzt man ein *n* bei. Folgende Namen und Formeln illustriren diese Vorschläge: *Pr 1<sub>n</sub>-Methylindol* =  $C_6H_4 = [-CH=, -N(CH_3)-] \equiv CH$ , *Pr 2-Methylindol* =  $C_6H_4 = [-CH=, -NH-] \equiv C(CH_3)$ , *Pr 1<sub>n</sub>, 3-Dimethylindol* =  $C_6H_4 = [-C(CH_3)=, -N(CH_3)-] \equiv CH$  und *B 3-Methylindol* =  $[-NH-CH=CH-] [-C-CH=CH-C(CH_3)=CH-C-]$ . — Die sämtlichen *Indolderivate*

zeigen unter einander eine gewisse Familienähnlichkeit. Indessen offenbart sich mit der Substitution der Wasserstoffatome im Pyrrolringe durch Alkyle oder Carboxyl eine bemerkenswerthe Veränderung in gewissen Eigenschaften. Der Fäcalgeruch des Indols findet sich am stärksten beim *Skatol*, ferner in den *Mono-* und *Dimethylindolen* mit Ausnahme derjenigen, welche das Methyl am Stickstoff enthalten. Letztere Körper riechen ähnlich wie Methylanilin. Der Eintritt von Phenyl hebt die Flüchtigkeit und den Geruch des Indols auf. Auch die *Naphtindole* sind fast geruchlos, ferner alle *Carbonsäuren* des Indols. Sämtliche *Indole* verbinden sich mit Pikrinsäure. Die *Pikrate* erscheinen meistens aus heißem Benzol in feinen, rothen Nadeln und sind für die Erkennung und Reinigung der nicht krystallisirenden Indole sehr geeignet. Alle Indole, mit Ausnahme der *Carbonsäuren*, werden durch Zink und Salzsäure in *Hydrobasen* übergeführt, deren erster Repräsentant das Hydromethylketol von Jackson <sup>1)</sup> ist. Die bekannte Fichtenspanreaction des Indols tritt nicht ein mit den *Carbonsäuren* und mit denjenigen *Alkylderivaten*, bei welchen die Wasserstoffatome *Pr 2* und *Pr 3* gleichzeitig vertreten sind. Alle übrigen Indolderivate geben die Reaction, aber mit wechselnder Schärfe. Ganz sicher gelingt dieselbe bei den Derivaten *Pr 1<sub>n</sub>* und *Pr 2* (*Methyl-*, *Aethyl-* oder *Phenylindol*). Ein Unterschied zeigt sich hier nur in der Färbung. Die *Methyl*derivate geben eine kirschrothe, die *phenylirten Indole* und die *Naphtindole* eine blauviolette Färbung. Bei den *Pr 3*-Derivaten ist die Reaction

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 501.



unsicherer. Reines *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*) färbt den mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht. Wird aber ein Fichtenspan zunächst mit einer heißen, alkoholischen Skatol-lösung benetzt und dann in kalte, starke Salzsäure getaucht, so wird er successive kirschroth und blauviolett. Salpetrige Säure reagirt auf die Indolderivate in sehr verschiedener Weise. *Indol* liefert damit in Gegenwart von Salpetersäure das sogenannte Nitrosoindolnitrat. Ein ähnliches Product resultirt aus *Pr 1n-Methylindol*. *Pr 2-Methyl-* oder *Pr 2-Phenylindol* verhalten sich jedoch völlig abweichend; indem sie mit salpetriger Säure complicirtere Producte geben, welche keine Nitrosoreaction zeigen. Am einfachsten verläuft die Reaction bei den an den Stellen *Pr 3* oder *Pr 2, 3* substituirten Indolderivaten, welche einfache *Nitrosoamine* liefern. Das *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol*<sup>1)</sup> wird, obgleich es im Pyrrolringe alle Wasserstoffatome substituiert enthält, von salpetriger Säure leicht angegriffen. — Derselbe giebt zum Schlusse eine Zusammenstellung aller seither aus *Hydrazinverbindungen* dargestellten *Indolderivate*. Das bei 240° siedende, flüssige *Monomethylindol*<sup>2)</sup> ist *Pr 1n-Methylindol*, *Methylketol* ist *Pr 2-Methylindol* und *Skatol* ist *Pr 3-Methylindol*. Von den *Dimethylindolen* schmilzt das *Pr 2, 3-Derivat* bei 106° und siedet bei 285°, während *Pr 1n, 2-Dimethylindol* bei 56° schmilzt und das *Pr 1n, 3-Derivat* sowie das *Pr 1n, B-3-<sup>3)</sup>* (*Methyl-p-tolindol*) und das *Pr 1n-B 1-Dimethylindol*<sup>4)</sup> (*Methyl-o-tolindol*) flüssig sind. Das *Trimethylindol, Pr 1n, 2, 3*, ist flüssig und giebt ein bei 150° schmelzendes *Pikrat*. Dem früher<sup>5)</sup> beschriebenen *Monoäthylindol* kommt die Constitution *Pr 1n* zu. Von den beiden (flüssigen) *Methyläthylindolen*, *Pr 2, 3* und *B 3, Pr 1n*<sup>6)</sup> (*Aethyl-p-tolindol*) siedet das erstere bei 291 bis 293°. Von den *Monophenylindolen* ist *Pr 1n*<sup>6)</sup> flüssig, während *Pr 2-Phenylindol* bei 186° schmilzt. *Pr 2, 3-Diphenylindol* schmilzt bei 123°, *Pr 1n-Benzylindol*<sup>7)</sup> bei 44,5°. Die *Methylindolcarbonsäure* von Fischer und Hofs<sup>8)</sup> ist

---

<sup>1)</sup> Degen, dieser JB. S. 1152. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 889, 893. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1128. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1127 ff. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 892. — <sup>6)</sup> Dasselbst S. 893. — <sup>7)</sup> Antrick, JB. f. 1885, 1146. — <sup>8)</sup> JB. f. 1884, 889.

das *Pr 1n*, 2-Derivat, ebenso wie die *Aethyl*-<sup>1)</sup>, *Phenyl*-<sup>2)</sup> und *Benzy lindolcarbonsäure* <sup>3)</sup>.

E. Fischer<sup>4)</sup> berichtete ferner über *Indole* aus *Phenylhydrazin-derivaten*. — Ueber die Darstellung von *Methylketol* (*Pr 2-Methylindol*),  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , mit Hülfe von Chlorzink aus Acetonphenylhydrazin hat Derselbe<sup>5)</sup> bereits berichtet. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung  $C_9H_{11}N_2 = C_9H_9N + NH_3$ . Das resultirende Methylketol zeigte sämtliche von Baeyer und Jackson<sup>6)</sup> angegebenen Eigenschaften. Es schmolz bei 60° und siedete unter 750 mm Druck bei 272° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das Methylketol und die ihm analog constituirten Verbindungen sind gegen Oxydationsmittel empfindlicher, als die anderen Indolderivate. Ersteres wird durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. rasch rothbraun gefärbt. Eine Lösung des Methylketols in Eisessig wird durch salpetrigsaures Natrium dunkelroth gefärbt. Auf Zusatz von Wasser fällt danach ein rothbrauner Niederschlag aus. Letzterer ist kein gewöhnliches *Nitrosoderivat*, da er die Liebermann'sche Reaction nicht giebt. Die Substanz wird durch Reduction nicht in Methylketol zurückverwandelt. — Das sowohl durch Erhitzen von *Methylindolessigsäure* als durch Einwirkung von Chlorzink auf das ölige, sich genau wie Acetonphenylhydrazin verhaltende *Methyläthylketonphenylhydrazin* in guter Ausbeute entstehende *Pr 2, 3-Dimethylindol* <sup>7)</sup>,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , erscheint aus Ligroïn in farblosen, glänzenden, bei 106° (uncorr.) schmelzenden Blättchen. Neben dem Dimethylindol entsteht aus Methyläthylketonphenylhydrazin in sehr geringer Menge ein anderer Körper, wahrscheinlich das *Aethylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(C_2H_5)$ . Das *Pr 2, 3-Dimethylindol* siedet unter 750 mm Druck bei 285° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich sehr schwer selbst in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Ligroïn. Aus der Auflösung in Benzol fällt Pikrinsäure das *Pikrat* in dunkelrothen,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 891. — <sup>2)</sup> Daselbst S. 892. — <sup>3)</sup> Antrick, JB. f. 1885, 1147. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 236, 126. — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 1133, 1136. — <sup>6)</sup> JB. f. 1880, 590; f. 1881, 500. — <sup>7)</sup> Dieser JB. S. 1135, 1136, 1139.

büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird das Pr 2, 3-Dimethylindol durch Wasser wieder abgeschieden. Bei längerer Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht eine stark basische *Hydroverbindung*. Eine Lösung des Pr 2, 3-Dimethylindols in Eisessig wird durch Zusatz der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium in kalter, concentrirter wässeriger Lösung tief gelb gefärbt. Wenig Wasser fällt nunmehr eine gelbe krystallinische Substanz aus, die aus warmer alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in schönen gelben Nadeln abgeschieden wird. Das so gewonnene *Nitroso-Pr 2, 3.-dimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -N(NO)-]\equiv C(CH_3)$ , schmilzt bei 61 bis 62° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin. Wasser zersetzt den Körper bei kurzem Kochen nicht, während concentrirte Salzsäure ihn in gelinder Wärme, unter Erzeugung einer blauvioletten Flüssigkeit, zerstört. Bei der Reduction geht das Nitrosodimethylindol leicht wieder in Dimethylindol über. — Ein Gemisch aus je 1 Mol. *Methylpropylketon* und *Phenylhydrazin* erwärmt sich von selbst, indem es Wasser abscheidet. Man entfernt letzteres durch kohlensaures Kalium und destillirt das klare Oel fractionirt unter 100 mm Druck. Das unter diesen Verhältnissen bei 205 bis 208° übergehende *Methylpropylketonphenylhydrazin* ist ein gelbes Oel. Unter der Einwirkung von 5 Thln. Chlorzink liefert es bei 180° *Pr 2, 3-Methyläthylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_2H_5)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ , welches ein unter 750 mm Druck bei 291 bis 293° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes Oel vorstellt, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Das Product löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das *Pikrat* erscheint aus heißem Benzol in dunkelrothen, feinen Nadeln. In Eisessiglösung giebt dies Methyläthylindol mit salpetrigsaurem Natrium ein *Nitrosoamin*, welches durch Wasser als dunkelgelbes, nicht erstarrendes Oel gefällt wird. — Aus *Acetophenonphenylhydrazin* <sup>1)</sup> resultirt mit Hülfe von Chlor-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 803.

zink das *Pr 2-Phenylindol* oder  $\alpha$ -*Phenylindol* von Pictet<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 186°, uncorr.). Fischer bestätigt im Allgemeinen die Angaben Pictet's über die Eigenschaften dieses Phenylindols; nur fand Ersterer, daß auch das  $\alpha$ -Phenylindol leicht oxydirt wird, namentlich sehr energisch durch Chromsäure in warmer Eisessiglösung. Aus der Lösung dieses Phenylindols in Eisessig fällt Natriumnitrit sofort einen schwach gelben, mikrokristallinen Niederschlag, der in Eisessig sehr schwer löslich ist und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht zeigt. — Das von Fischer und Hefs<sup>2)</sup> aus *Phenylindolcarbonsäure* gewonnene *Phenylindol* ist das *Pr 1n-Derivat*,  $C_6H_4=[-CH=-, -N(C_6H_5)-]\equiv CH$ . Dasselbe bildet ein rothes krystallisirtes *Pikrat*. Ein drittes Phenylindol — *Pr 3-Phenylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=, -NH-]\equiv CH$  — entsteht sehr leicht aus der Verbindung des *Phenylhydrazins* mit *Phenylacetaldehyd* durch Schmelzen mit Chlorzink. Es krystallisirt sehr schön. — Wenn man 10 Thle. *Desoxybenzoïn* mit 12 Thln. *Phenylhydrazin* 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Reactionsproduct zunächst mit verdünnter Essigsäure wäscht, sodann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so ergibt sich das *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* in schwach gelblichen, leicht in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Letztere oxydiren sich an der Luft, indem sie sich zunächst gelb färben und dann allmählich zu einem rothen Oele zerfließen. Durch Schmelzen mit Chlorzink oder noch leichter durch Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. starker alkoholischer Salzsäure zu der Lösung des Körpers in heißem Alkohol wird aus dem *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* nach A. Schlieper *Pr 2, 3-Diphenylindol*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=, -NH-]\equiv C(C_6H_5)$ , erhalten. Bei der letzteren Darstellungsweise versetzt man die Flüssigkeit nach Aufhören der Reaction mit Wasser, neutralisirt durch Ammoniak, verjagt den Alkohol, krystallisirt den Rückstand aus Benzin (Siedepunkt 70 bis 90°) um und destillirt das getrocknete Product unter 40 mm Druck. Durch Lösen des Destillates in wenig heißem Benzol und Zusatz

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1126. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 893.

von Ligroin resultirt das Pr 2, 3-Diphenylindol in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Der Körper läßt sich in kleinen Mengen auch unter Luftdruck unzersetzt destilliren. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin, nicht in Wasser. Die Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. Das Pr 2, 3-Diphenylindol ist geruchlos und färbt nicht den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Das *Pikrat* scheidet sich aus Benzol in feinen dunkelrothen Nadeln aus. Heiße concentrirte Salzsäure verändert den Körper nicht. Rauchende Salpetersäure greift ihn sehr leicht an. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit schwach gelber Farbe auf. — Das *Aethylidenphenylhydrazin*<sup>1)</sup> wird dargestellt, indem man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd unter Abkühlen versetzt, das sich abscheidende Wasser durch kohlensaures Kalium entfernt, das Filtrat verdampft und den Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer fast farblosen Krystallmasse, die unter 750 mm Druck zwischen 248 und 252° (Quecksilberfaden im Dampf) unter schwacher Zersetzung siedet. — Um *Propylidenphenylhydrazin*<sup>2)</sup> darzustellen, wird Phenylhydrazin (10 Thle.) mit Propylaldehyd (6 Thln.) unter Abkühlen langsam versetzt, das sich abscheidende Wasser durch Kaliumcarbonat entfernt und das gewonnene gelbe Oel unter vermindertem Druck destillirt. Das Product erstarrt nicht, siedet unter 180 mm Druck bei etwa 205° und hat ähnliche Eigenschaften wie die vorige Verbindung. Wenn man dieses Hydrazid mit 1 Thl. gepulvertem Chlorzink mischt, so tritt unter lebhafter Reaction *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*),  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv CH$ , auf. Nach Ablauf der ersten Einwirkung wird noch 1 bis 2 Minuten auf 180° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Skatol ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin rein. Der Schmelzpunkt<sup>3)</sup> lag bei 95° (uncorr.). Der Siedepunkt ergab sich zu 265 bis 266°

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 732; f. 1883, 805. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1134. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 934, 1003; f. 1880, 1105; f. 1883, 821.

(Quecksilberfaden ganz im Dampf, unter 755 mm Druck). Das aus Ligroin krystallisirte, ganz reine Skatol bildete weisse Blättchen von intensivem Fäcalgeruche, der auch der in das Nitrosoamin übergeführten und aus diesem durch Reduction wiedergewonnenen Substanz eigen war. Zur Darstellung des *Nitrosoamins* versetzt man eine Lösung des Skatols in kaltem Eisessig mit salpetrigsaurem Natrium und versetzt die dunkelgelbe Flüssigkeit mit Wasser, worauf das Nitrosoamin als gelbes Oel ausfällt. Dieses ist mit Aether aufzunehmen und die Lösung verdunsten zu lassen. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Er zeigt den Geruch und die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. Zink und verdünnte Säuren führen das letztere in alkoholischer Lösung wieder in Skatol über. — Zur Darstellung des *Phenylhydrazinbrenztraubensäure - Aethyläthers* <sup>1)</sup> wird die Säure mit 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 9 Thln. absolutem Alkohol 3 bis 4 Stunden lang gekocht, sodann mit Wasser versetzt. Der ausfallende Aether schmilzt in reinem Zustande bei 116 bis 117°. Den *Methyläther* erhält man in analoger Weise. Behufs der Ueberführung in *Pr 2-Indolcarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(COOH)^2$ , erhitzt man 5 g des Aethyläthers mit 5 g trockenem Chlorzink auf 195° und unterbricht das Erhitzen, sobald eine heftige Reaction eintritt. Die schwarze Schmelze enthält neben der freien Säure auch deren Aether. Man zieht sie zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Aether aus, schüttelt den Aetherauszug mit verdünnter Natronlauge aus und fällt die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die freie Indolcarbonsäure als rothe krystallinische Masse ergibt. Die Menge der Säure betrug 5 bis 6 Proc. des angewandten Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthers. Der *Pr 2-Indolcarbonsäure-Aethyläther* findet sich in obigem, mit Alkali behandelten Aetherauszuge vor. Wenn man letzteren verdampft, sodann bei 40 bis 50 mm Druck destillirt, das erstarrte Destillat mit kaltem Ligroin auslaugt und den Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystalli-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883. S. 4. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1135.

sirt, so resultirt der Aether in schönen, fast farblosen, prismatischen Krystallen. Durch Kochen desselben mit wenig Alkohol und mäßig verdünnter Kalilauge während 5 bis 10 Minuten, bis sich eine Probe nach Verjagen des Alkohols klar in Wasser löst, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die freie Pr 2-Indolcarbonsäure gewonnen. Letztere beginnt in reinem Zustande bei 196° zusammenzusintern und schmilzt völlig bei 200 bis 201° unter geringer Zersetzung. Bei raschem Erhitzen läßt sie sich größtentheils unzersetzt destilliren. Heißes Benzol nimmt die Säure ziemlich schwer auf und scheidet sie in feinen seideglänzenden Blättchen wieder ab. Bei etwa 230° zerfällt dieselbe langsam in Kohlensäure und *Indol*, welches sich zum großen Theile weiter zersetzt. Etwas glatter erfolgt die gleiche Zersetzung in Gegenwart von Wasser bei 200°. Die Carbonsäure färbt den Fichtenspan nicht. Das *Ammoniumsalz* ist in seinen Lösungen in der Siedehitze beständig. Die *Alkalisalze* werden durch concentrirte Alkalilaugen krystallinisch gefällt. Das *Silbersalz* fällt aus ammoniakalischer Flüssigkeit als weißer flockiger Niederschlag aus. Das *Baryumsalz* löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser und erscheint daraus in feinen Blättchen. In ätherischer Flüssigkeit liefert die Carbonsäure ein *Pikrat* in feinen goldgelben Nadeln. Aus der Lösung der Säure in Eisessig fallen nach Zusatz von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 bei einigem Stehen kleine, gelbe, in Alkali mit tiefrother Farbe lösliche Nadeln aus. — *Phenylhydrazinlävulinsäure*<sup>1)</sup> wird erhalten, wenn man Phenylhydrazin unter Zusatz von möglichst wenig Essigsäure in Wasser löst, die äquivalente Menge Lävulinsäure in wässriger Lösung hinzufügt und das sich ausscheidende gelbe, sehr rasch erstarrende Oel aus kochendem Benzol krystallisirt. Es ergeben sich schöne, prismatische, bei 108° schmelzende Krystalle, welche sich in heißem Wasser reichlich, in Alkohol, Aether, Chloroform und heißem Benzol leicht auflösen, und an der Luft unter Gelb- und Rothfärbung allmählich zerfließen. Alkalien

---

<sup>1)</sup> Derselbe, dieser JB. S. 1135.



(Quecksilberfaden ganz im Dampf, unter 755 mm Druck). Das aus Ligroin krystallisirte, ganz reine Skatol bildete weisse Blättchen von intensivem Fäcalgeruche, der auch der in das Nitrosoamin übergeführten und aus diesem durch Reduction wiedergewonnenen Substanz eigen war. Zur Darstellung des *Nitrosoamins* versetzt man eine Lösung des Skatols in kaltem Eisessig mit salpetrigsaurem Natrium und versetzt die dunkelgelbe Flüssigkeit mit Wasser, worauf das Nitrosoamin als gelbes Oel ausfällt. Dieses ist mit Aether aufzunehmen und die Lösung verdunsten zu lassen. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Er zeigt den Geruch und die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. Zink und verdünnte Säuren führen das letztere in alkoholischer Lösung wieder in Skatol über. — Zur Darstellung des *Phenylhydrazinbrenztraubensäure - Aethyläthers* <sup>1)</sup> wird die Säure mit 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 9 Thln. absolutem Alkohol 3 bis 4 Stunden lang gekocht, sodann mit Wasser versetzt. Der ausfallende Aether schmilzt in reinem Zustande bei 116 bis 117°. Den *Methyläther* erhält man in analoger Weise. Behufs der Ueberführung in *Pr 2-Indolcarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH=, -NH-]\equiv C(COOH)^2$ , erhitzt man 5 g des Aethyläthers mit 5 g trockenem Chlorzink auf 195° und unterbricht das Erhitzen, sobald eine heftige Reaction eintritt. Die schwarze Schmelze enthält neben der freien Säure auch deren Aether. Man zieht sie zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Aether aus, schüttelt den Aetherauszug mit verdünnter Natronlauge aus und füllt die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die freie Indolcarbonsäure als rothe krystallinische Masse ergibt. Die Menge der Säure betrug 5 bis 6 Proc. des angewandten Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthers. Der *Pr 2-Indolcarbonsäure-Aethyläther* findet sich in obigem, mit Alkali behandelten Aetherauszuge vor. Wenn man letzteren verdampft, sodann bei 40 bis 50 mm Druck destillirt, das erstarrte Destillat mit kaltem Ligroin auslaugt und den Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystalli-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 804. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1135.

der wässerigen Lösung. Das *Silbersalz* bildet einen weissen, flockigen, das *Kupfersalz* einen schmutzig aussehenden Niederschlag. Die in Wasser leicht löslichen *Alkalisalze* werden durch sehr concentrirte Alkalilauge ölig gefällt. Die reine Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction. Aus ätherischer Lösung erhält man das *Pikrat* in dunkelrothen, feinen Nadeln. Die Lösung der Säure in Eisessig wird auf Zusatz von salpetrigsaurem Natrium gelb und scheidet darauf mit Wasser ein gelbes, krystallinisches *Nitrosoderivat* ab, das sehr schön die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine liefert. Beim Erhitzen der Säure auf 220 bis 230° entsteht neben Kohlensäure glatt das schon oben (diese Abhandlung) besprochene *Pr 2, 3-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$ .

J. Degen<sup>1)</sup> machte Mittheilungen über *Indole* aus *Methylphenylhydrazinderivaten*. — Ein Gemisch von 3 Thln. Methylphenylhydrazin und 2 Thln. Aceton trübt sich nach einiger Zeit durch Abscheidung von Wasser. Wenn die Flüssigkeit alkalische Kupferlösung in der Hitze nicht mehr reducirt, so wird mit kohlen-saurem Kalium getrocknet und unter reducirtem Druck destillirt. Das *Acetonmethylphenylhydrazin*,  $C_{10}H_{14}N_2$ , siedet unter 200 mm Druck bei 182° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), unter Luftdruck bei 215 bis 216° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) mit schwacher Zersetzung. Das angenehm riechende, gelbliche Oel löst sich in Wasser, namentlich in der Hitze, merklich auf und wird durch concentrirte Alkalilauge wieder abgeschieden. Alkohol, Aether und Ligroin nehmen die Verbindung leicht auf, ebenso verdünnte Mineralsäuren, letztere aber namentlich in der Wärme unter partieller Zersetzung. Die Verbindung reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Die Fichtenspanreaction tritt nicht ein. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in feinen Nadeln. Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des Acetonmethylphenylhydrazins (1 Thl.) mit gepulvertem, trockenem Chlorzink (5 Thln.) auf 130° entsteht *Pr 1n, 2-Dimethylindol*,  $C_6H_4=[-CH=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ , welches durch Versetzen der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 151.

Schmelze mit heißem Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf als schwach gelbes, rasch erstarrendes Oel resultirt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. vom Gewichte des Acetonmethylphenylhydrazins. Die aus heißem Ligroin gewonnenen feinen, weißen Nadeln des *Pr 1 n*, 2-Dimethylindols schmelzen bei  $56^{\circ}$ , destilliren unzersetzt und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Ligroin, sehr schwer in heißem Wasser, leicht und auch in der Hitze unverändert in concentrirter Salzsäure. Kalte concentrirte Salpetersäure löst dies Dimethylindol unzersetzt auf. Beim Erwärmen wird dagegen die Lösung dunkel und scheidet dann beim Abkühlen eine neue *Substanz* in feinen Nadeln aus. Salpetrige Säure erzeugt mit dem Dimethylindol ein dunkelbraunes, complicirteres Product. Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung werden auch in der Wärme davon nicht verändert. Eisenchlorid und Chromsäure oxydiren es in der Wärme leicht; seine salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan ebenso wie Indol. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in feinen, rothen, dunklen Nadeln. In salzsaurer Lösung erzeugt Zink bei längerem Kochen die ölige *Hydrobase*, welche mit Wasserdampf leicht übergeht, mit Mineralsäuren beständige *Salze* bildet und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. — *Acetophenonmethylphenylhydrazin* ergiebt sich aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Methylphenylhydrazin durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, oder etwa 12stündiges Stehenlassen in der Kälte, in Krystallen, welche nach dem Umlösen mit Ligroin bei  $49$  bis  $50^{\circ}$  schmelzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, heißem Ligroin und Alkohol lösen. Es zersetzt sich theilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Kalte, rauchende Salzsäure nimmt die Verbindung unverändert auf. Beim Erwärmen dieser Lösung wird das Hydrazid wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten. Durch fünfständiges Erhitzen des Acetophenonmethylphenylhydrazins mit 5 Thln. Chlorzink auf  $130^{\circ}$  wurde *Pr 1 n*, 2-Methylphenylindol,  $C_6H_4=[-CH=, -N(CH_3)-]\equiv C(C_6H_5)$ , erhalten, welches man aus der Schmelze durch Lösen in wenig Wasser und Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Verdunsten des Extractes und Destilliren im

Vacuum als hellgelbes, erstarrendes Oel gewinnt. Letzteres wird nach dem Erstarren mit wenig Ligroin bei 0° gewaschen, sodann aus heissem Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt. Das *Pr 1n, 2-Methylphenylindol* bildet derbe, zugespitzte Prismen vom Schmelzpunkt 100 bis 101°. Es läßt sich unzersetzt destilliren und geht mit Wasserdampf sehr schwer über. Es löst sich ziemlich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, heissem Alkohol, Ligroin und kalter concentrirter Salzsäure. Wasser fällt den Körper aus letzterer Lösung wieder aus. Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan sofort rothviolett. Die Farbe geht später ins Bläuliche über. Gegen Salpetersäure und Pikrinsäure verhält sich der Körper ähnlich wie obiges Dimethylindol. — Methylphenylhydrazin und *Acetessigäther* reagiren unter Ausscheidung von Wasser und *Methylphenylhydrazinacetessigäther*,  $(C_6H_5, CH_3)N-N=C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$ , auf einander. Die Reingewinnung der letzteren Verbindung gelang nicht. Das Rohproduct bildete ein rothgelbes, nicht krystallisirendes, auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbares Oel, welches sich mit Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin in jedem Verhältnisse mischt und sich in Säuren, namentlich in concentrirten, löst. Letztere spalten aus ihm, je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen rascher oder langsamer, Methylphenylhydrazin ab. Wässrige Alkalilaugen wirken in der Kälte nur langsam ein. Alkoholische Kalilauge verseift den Körper in der Hitze rasch. Die entstehende *Methylphenylhydrazinessigsäure* wird, nach Verdampfen des Alkohols, durch Essigsäure als dunkles Oel gefällt, welches alkalische Kupferlösung nicht reducirt und durch Mineralsäuren leicht unter Abspaltung von Methylphenylhydrazin zersetzt wird. — Durch Erhitzen des Methylphenylhydrazinacetessigäthers mit 5 Thln. Chlorzink, zunächst einige Zeit auf dem Wasserbade, dann 5 Minuten auf 150°, entsteht der Aethyläther der *Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure*,  $C_6H_4=[-C(CO_2H)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ . Zur Isolirung dieses Aethers wird die Schmelze in ziemlich viel heissem Wasser gelöst, mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus einem Gemische gleicher Theile Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Die resultirenden

Schmelze mit heißem Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf als schwach gelbes, rasch erstarrendes Oel resultirt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. vom Gewichte des Acetonmethylphenylhydrazins. Die aus heißem Ligroin gewonnenen feinen, weißen Nadeln des *Pr 1 n*, 2-Dimethylindols schmelzen bei  $56^{\circ}$ , destilliren unzersetzt und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Ligroin, sehr schwer in heißem Wasser, leicht, und auch in der Hitze unverändert in concentrirter Salzsäure. Kalte concentrirte Salpetersäure löst dies Dimethylindol unzersetzt auf. Beim Erwärmen wird dagegen die Lösung dunkel und scheidet dann beim Abkühlen eine neue *Substanz* in feinen Nadeln aus. Salpetrige Säure erzeugt mit dem Dimethylindol ein dunkelbraunes, complicirteres Product. Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung werden auch in der Wärme davon nicht verändert. Eisenchlorid und Chromsäure oxydiren es in der Wärme leicht; seine salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan ebenso wie Indol. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in feinen, rothen, dunklen Nadeln. In salzsaurer Lösung erzeugt Zink bei längerem Kochen die ölige *Hydrobase*, welche mit Wasserdampf leicht übergeht, mit Mineralsäuren beständige *Salze* bildet und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. — *Acetophenonmethylphenylhydrazin* ergiebt sich aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Methylphenylhydrazin durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, oder etwa 12stündiges Stehenlassen in der Kälte, in Krystallen, welche nach dem Umlösen mit Ligroin bei  $49$  bis  $50^{\circ}$  schmelzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, heißem Ligroin und Alkohol lösen. Es zersetzt sich theilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Kalte, rauchende Salzsäure nimmt die Verbindung unverändert auf. Beim Erwärmen dieser Lösung wird das Hydrazid wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten. Durch fünfständiges Erhitzen des Acetophenonmethylphenylhydrazins mit 5 Thln. Chlorzink auf  $130^{\circ}$  wurde *Pr 1 n*, 2-Methylphenylindol,  $C_6H_4=[-CH=, -N(CH_3)-]\equiv C(C_6H_5)$ , erhalten, welches man aus der Schmelze durch Lösen in wenig Wasser und Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Verdunsten des Extractes und Destilliren im

$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ , wird neben der freien Säure durch Erwärmen des Aethers der Methylphenylhydrazinlävulinsäure mit 5 Thln. Chlorzink auf dem Wasserbade bis zur völligen Mischung und 5 Minuten langes Erhitzen auf  $150^\circ$  erhalten. Die mit heissem Wasser und wenig Schwefelsäure behandelte Schmelze wird mit Aether extrahirt, dieser Auszug mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die erhaltene wässrige alkalische Lösung neutralisirt. Dabei fällt die freie Dimethylindolessigsäure in geringer Menge aus. Aus der obigen ätherischen Lösung läßt sich durch Verdunsten der *Aethyläther* der Säure als hellgelbes, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroin lösliches Oel gewinnen. Die Ausbeute an diesem Aether beträgt etwa 60 Proc. vom Methylphenylhydrazinlävulinsäureäther. Wird der neue Aether mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten lang gekocht, nach Wasserzusatz der Alkohol verjagt und verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, der Niederschlag in verdünnter Alkalilauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, wieder durch Schwefelsäure gefällt, sodann in heissem Alkohol gelöst und Aether hinzugefügt, so resultirt die Dimethylindolessigsäure in feinen, fast farblosen, gegen  $188^\circ$  schmelzenden Blättchen. Dieselbe löst sich schwer in Wasser, Aether und Benzol, viel leichter in heissem Alkohol und Chloroform. Das *Silbersalz* und das *Kupfersalz* sind weisse resp. grünliche Niederschläge. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht in Wasser, schwer in concentrirten Alkalilaugen löslich. Das *Pikrat* scheidet sich aus heissem Benzol in rothen, federartigen Aggregaten aus. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction; beim Erhitzen auf  $210$  bis  $215^\circ$  zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol*,  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=, -\text{N}(\text{CH}_3)-]\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ , welches aus dem öligen Rohproducte durch Destillation mit Dampf, Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren als hellgelbes Oel gewonnen wird. Dasselbe siedet gegen  $280^\circ$  und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ferner auch merklich in Wasser, namentlich in der Hitze. Die Fichtenspanreaction tritt damit nicht ein. Das *Pikrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ , scheidet sich aus heissem Benzol in dunkelrothen, bei  $150^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. Das Trimethylindol

reagirt mit salpetrigsaurem Natrium in Lösung von kaltem Eisessig. Aus der tiefbraunen Lösung fällt Wasser ein dunkles Harz, das kein einfaches Nitrosoamin ist. Concentrirte Salzsäure nimmt das Trimethylindol unverändert auf. — Aus Methylphenylhydrazin (4 Thln.) und *Propylaldehyd* (3 Thln.) entsteht, wenn abgekühlt wird, unter Abscheidung von Wasser *Propylidenmethylphenylhydrazin*,  $C_{10}H_{14}N_2$ . Man trocknet das erhaltene gelbe Oel mit Kaliumcarbonat und destillirt es unter vermindertem Druck. Die Verbindung siedet unter 170 mm Druck bei  $198^\circ$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie bildet ein hellgelbes, angenehm riechendes Oel, welches sich in kalten, concentrirten Säuren unter partieller Spaltung leicht löst. Durch Mischen desselben mit 5 Thln. Chlorzink und mehrstündiges Erhitzen auf  $135^\circ$ , sowie Destillation mit Wasserdampf, Aufnehmen mit Aether, Trocknen mit kohlensaurem Kalium und fractionirtes Destilliren ergab sich *Pr 1n*, *3-Dimethylindol*,  $C_8H_4=[-C(CH_3)=, -N(CH_3)-]\equiv CH$ , neben einer anderen, weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff enthaltenden, noch näher zu charakterisirenden *Substanz*, deren Beseitigung seither misslang. Das noch unreine Dimethylindol siedete bei 230 bis  $255^\circ$  und zeigte die Indolreactionen. Es färbte den Fichtenspan intensiv roth und gab ein rothes *Pikrat*.

A. Roder <sup>1)</sup> berichtete über *Indole* aus *m-Hydrazinbenzoësäure*. Die *m-Hydrazinbenzoësäure* <sup>2)</sup> vereinigt sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, und die Producte werden zum Theil durch Chlorzink in die entsprechenden Indolderivate übergeführt. — Zur Darstellung der *m-Hydrazinbenzoësäure* suspendirt man zweckmäfsig *m-Amidobenzoësäure* (100 g) in Wasser (400 g) und Schwefelsäure (190 g concentrirte Säure), trägt die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium unter Kühlung ein, gießt die entstehende Lösung von *m-Diazobenzoësäure* sofort in eine kalt gehaltene Lösung von Natriumdisulfit (4 Mol. auf 1 Mol. *Amidobenzoësäure*) und versetzt die zuerst roth, dann schwach gelb gewordene Flüssigkeit in der Kälte mit concentrirter Salzsäure, welche sofort die salzsaure *m-Hydrazinbenzoësäure* in sehr guter

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 164. — <sup>2)</sup> Griess, JB. f. 1876, 717.



Ausbeute ausfällt. Aus dem einmal aus Wasser umkrystallisirten Salze läßt sich die freie Säure durch essigsaures Natrium abscheiden. — Aus einer Lösung der salzsauren m-Hydrazinbenzoësäure in acetonhaltigem, heißem Wasser scheidet essigsaures Natrium oder die berechnete Menge Aetzkali sofort die *Aceton-m-hydrazinbenzoësäure*,  $C_{10}H_{11}N_2O_2$ , in Krystallen oder als rasch erstarrendes Oel ab. Die aus verdünntem Alkohol oder Aether umkrystallisirte Substanz bildet feine, farblose, bei  $150^\circ$  schmelzende Nadeln. Sie löst sich schwer in Wasser und wird von diesem in der Siedehitze langsam, viel rascher durch Mineralsäuren in Aceton und Hydrazinbenzoësäure gespalten. Alkohol und Eisessig nimmt sie leicht, Aether schwer, Benzol und Ligroïn nicht auf. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt concentrirte Lauge das *Natriumsalz* krystallinisch aus. In der Hitze reducirt die Säure alkalische Kupferlösung. Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit 10 Thln. Alkohol, welcher 10 Proc. concentrirte Schwefelsäure enthält, entsteht der *Aethyläther*,  $C_{10}H_{11}N_2O_2(C_2H_5)$ , welcher auf Wasserzusatz ausfällt und sich aus Benzol, heißem Ligroïn oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren läßt. Der Aether schmilzt bei  $90$  bis  $91^\circ$ , destillirt im Vacuum unzersetzt, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, viel schwerer in kaltem Benzol und Ligroïn. Kochende Natronlauge verseift ihn. Beim Schmelzen der Säure (5 Minuten bei  $180^\circ$ ) oder ihres Aethers mit Chlorzink (5 Thln.) entsteht ein *Indolderivat*, welches wahrscheinlich die *Carbonsäure* des *Methylketols* ist. Die schwarzbraune Schmelze riecht stark nach Methylketol und färbt stark den Fichtenspan. Nach der Behandlung mit Wasser nimmt Aether die Carbonsäure auf, deren Reindarstellung seither nicht gelang. Beim Schmelzen zersetzt sich die Säure unter Gasentwicklung und liefert ein Product, das stark die Fichtenspanreaction zeigt. — Beim Zusammenbringen von m-Hydrazinbenzoësäure und *Brenztraubensäure* in schwach salzsaure Lösung fällt sofort *m-Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure*,  $C_{10}H_{10}N_2O_4 \cdot H_2O$ , aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist und alsdann kleine, wetzsteinförmige, bei  $206$  bis  $208^\circ$  (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet.

Die Verbindung löst sich kaum in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich schwer in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in verdünnten Alkalilaugen. Aus der Lösung in concentrirter Natronlauge krystallisirt in der Kälte das *Natriumsalz* aus. Das *Ammoniumsalz* ist gegen kochendes Wasser beständig. Das *Silbersalz* ist ein weißer, leicht veränderlicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* fällt krystallinisch aus und erscheint aus heißem Wasser in schönen, feinen Nadeln. Beim zweistündigen Kochen mit 10 Thln. eines Gemisches von 9 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure geht die Säure vollständig in ihren *Diäthyläther*,  $C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$ , über, welcher durch Wasser gefällt und aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Der Aether schmilzt bei 101 bis 102°, ist in Wasser und verdünnten Alkalien nicht, in Alkohol, Aether und heißem Benzol leicht löslich. Kochende Alkalilauge verseift ihn ziemlich rasch. Concentrirte Salzsäure spaltet aus ihm m-Hydrazinbenzoësäure ab. Im Vacuum läßt sich der Aether unzersetzt destilliren. Als derselbe mit 1 Thl. trockenem Chlorzink 1 bis 2 Minuten auf 215 bis 220° erhitzt wurde, erfolgte eine lebhafte Reaction, welche ohne ferneres Erwärmen zu Ende ging. Die Schmelze wurde mit Wasser und sehr wenig Salzsäure aufgenommen sowie mit Aether extrahirt. In letzteren ging etwas *Indol*, eine *Indolcarbonsäure* und in überwiegender Menge der saure *Aethyläther* der *Indoldicarbonsäure* über. Der Lösung entzieht Natronlauge die letzteren Körper, welche durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Aus dem Niederschlage nimmt siedendes, starkes Barytwasser nur die Indoldicarbonsäure auf. Die aus ihrem ungelöst bleibenden *Baryumsalze* abgeschiedene andere (*Mono-?*) *Carbonsäure* löste sich sehr schwer in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol und gab beim Schmelzen ein Destillat, welches die Fichtenspanreaction stark zeigte. Die Darstellung dieser Säure in völlig reinem Zustande gelang nicht. Der aus der obigen Lösung seines Baryumsalzes beim Neutralisiren krystallinisch ausfallende *Indoldicarbonsäure-Monoäthyläther*,  $C_{12}H_{11}NO_4$ , bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether schwach gelbe Nadelchen. Er löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer

in Aether, sehr schwer in Wasser und erscheint aus heißem Eisessig in schönen Nadeln. Alkalilaugen nehmen ihn ziemlich leicht auf und lassen auf Zusatz von concentrirter Natronlauge das *Natriumsalz* in feinen Nadeln ausfallen. Der weiße Niederschlag des *Silbersalzes* zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Oberhalb 250° schmilzt die Verbindung unter Verkohlung und liefert dabei ein stark die Fichtenspanreaction zeigendes Destillat. Wird obiger Aethyläther mit 25procentiger Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung angesäuert, so fällt die *Indoldicarbonsäure*,  $C_{10}H_7NO_4$ , aus. Die aus Aether umkrystallisirte Säure zeigt nicht die Fichtenspanreaction und schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung, wobei ein Destillat resultirt, das zufolge der Fichtenspanreaction *Indol* enthält. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig und erscheint aus denselben in Nadeln. Aether und Wasser nehmen sie schwer, verdünnte Alkalilaugen leicht auf. Das *Silbersalz* ist ein flockiger, farbloser Niederschlag. Der Indoldicarbonsäure kommt eine der beiden Formeln  $C_6H_3(CO_2H)_{[8]} = [-NH_{[1]}-C(CO_2H)=CH_{[2]}-]$  oder  $C_6H_3(CO_2H)_{[8]} = [-NH_{[1]}-C(CO_2H)=CH_{[6]}-]$  zu. — Derselbe stellte die Verbindungen der *m-Hydrazinbenzoësäure* mit Benzaldehyd, Traubenzucker und Phenylsenfölar dar. Als eine Lösung der Hydrazinbenzoësäure in heißem Eisessig mit Benzaldehyd und dann mit Wasser versetzt wurde, fiel *Benzyliden-m-hydrazinbenzoësäure*,  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , als schwach gelbliches, bald erstarrendes Oel aus, welches aus verdünntem Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 170 bis 172° (uncorr.) unzersetzt krystallisirt. Der Körper löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Er reducirt Fehling'sche Lösung in der Hitze nicht. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche *Natriumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln. Kochende verdünnte Säuren spalten die Verbindung in m-Hydrazinbenzoësäure und Benzaldehyd. — *Phenylglucosazoncarbonsäure*,  $C_{20}H_{22}N_4O_8$ , entsteht durch 1- bis 1½, stündiges Erhitzen von 2 Thln. salzsaurer m-Hydrazinbenzoësäure mit 2 Thln. Traubenzucker, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 20 Thln. Wasser auf dem Wasserbade. Die ausgefallenen Nadeln des Körpers werden aus einer heißen

Lösung von essigsaurem Natrium umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 206 bis 208° (uncorr.) unter Zersetzung, lösen sich kaum in Wasser und Aether, schwer in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und heißer Ammoniumacetatlösung, ebenso in verdünnten Alkalien. Concentrirte Natronlauge fällt das *Natrium-salz* in schönen, gelben Nadeln aus. Die wässerigen Lösungen der Salze färben Wolle und Seide schön gelb, welche Farbe nach der Behandlung der Faser mit Säure noch deutlicher hervortritt. Zinkstaub oder Natrium entfärbt die Substanz in alkoholischer Lösung sehr rasch. — Eine mit der berechneten Menge *Phenylsenfö* versetzte Lösung der m-Hydrazinbenzoësäure in Eisessig läßt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade bei Wasserzusatz die *Monocarbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}_2-\text{CS}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , des *Diphenylsulfosemicarbазids*<sup>1)</sup> ausfallen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, farblose, bei 204 bis 205° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildete.

A. Schlieper<sup>2)</sup> stellte *Indole* aus  $\beta$ -*Naphtylhydrazin*<sup>3)</sup> dar. Letzteres verbindet sich analog den einfachen Hydrazinen mit *Ketonen* und *Ketonsäuren*. Die Producte werden durch Chlorzink unter denselben Umständen wie die Derivate des Phenylhydrazins<sup>4)</sup> in indolartige Körper übergeführt, welche als *Naphtindole* bezeichnet werden. Letztere ähneln sehr dem Indol und seinen einfachen Derivaten. Das  $\beta$ -Naphtylhydrazin ergab sich nach der von E. Fischer<sup>5)</sup> für die  $\alpha$ -Verbindung befolgten Darstellungsmethode in einer Ausbeute von mehr als 80 Proc. vom  $\beta$ -Naphtylamin. — Zur Darstellung von *Aceton- $\beta$ -naphtylhydrazin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{H}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , erwärmt man  $\beta$ -*Naphtylhydrazin* mit *Aceton*, bis eine Probe der Lösung alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt, versetzt mit Wasser und verjagt das überschüssige Aceton. Beim Erkalten erstarrt das abgeschiedene, dunkelrothe Oel krystallinisch. Dasselbe wird gewaschen, abgepreßt und aus

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 496. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 236, 174. — <sup>3)</sup> E. Fischer, dieser JB. S. 1092. — <sup>4)</sup> Derselbe, dieser JB. S. 1132 ff., 1136 ff., 1140 ff. — <sup>5)</sup> Derselbe, dieser JB. S. 1090.

heißem Ligroïn krystallisirt, wobei sich schöne, hellgelbe, bei  $65,5^{\circ}$  schmelzende Prismen ergeben. Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und heißem Ligroïn, ziemlich leicht und unzersetzt in kalter, verdünnter Salzsäure löslich. An der Luft oxydirt sich die Substanz sehr rasch und zerfließt dabei zu einem dunklen Oele. — *Aethyliden- $\beta$ -naphtylhydrazin*,  $C_{10}H_7N_2H=CH(CH_3)$ , erhält man durch Vermischen von 3 Thln.  *$\beta$ -Naphtylhydrazin* mit 2 Thln. *Acetaldehyd* unter lebhafter Reaction und Erstarren der ganzen Masse. Man wäscht letztere mit Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus heißem Alkohol um, wobei fast farblose, dreieckig tafelförmige Krystalle resultiren. Diese schmelzen bei  $128$  bis  $129^{\circ}$ , lösen sich sehr schwer in Aether und Ligroïn, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. Der Körper reducirt alkalische Kupferlösung nicht und regenerirt beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure  *$\beta$ -Naphtylhydrazin*. An der Luft färbt sich die Verbindung mit der Zeit gelb bis braun. — Um die  *$\beta$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäure*,  $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)CO_2H$ , sofort schön krystallisirt zu erhalten, löst man  *$\beta$ -Naphtylhydrazin* in 6 Thln. heißen Alkohols und setzt etwas mehr als die berechnete Menge *Brenztraubensäure* hinzu. Es scheidet sich dann beim Erkalten jene Säure ziemlich vollständig in gelben Nadeln aus. Diese schmelzen bei  $166^{\circ}$  unter Abspaltung von Kohlensäure. Sie lösen sich sehr schwer in heißem Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in verdünnten Alkalilaugen und werden durch heiße, concentrirte Säuren zersetzt. Bei einstündigem Kochen der Säure mit 9 Thln. Alkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure entsteht der *Aethyläther* der ersteren, welcher auf Zusatz von Wasser als bald erstarrendes Oel ausfällt und aus heißem, verdünntem Alkohol in feinen, gelben, bei  $131^{\circ}$  schmelzenden, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, viel schwerer in Ligroïn löslichen Nadeln erscheint. — In kleiner Menge entsteht  *$\beta$ -Naphtindol*,  $C_{10}H_6NH(CH)_2$ , beim Schmelzen des *Aethyliden- $\beta$ -naphtylhydrazins* mit 1 Thl. Chlorzink, in viel besserer Ausbeute aber aus dem  *$\beta$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäure-Aethyläther*. In letzterem Falle ergiebt sich als

Zwischenproduct  $\beta$ -Naphthindolcarbonsäure, welche aber bei der hohen Temperatur der Schmelze größtentheils in  $\beta$ -Naphthindol übergeht. Aus letzterem Grunde tritt die Carbonsäure immer nur als Nebenproduct auf, und zwar in um so geringerer Menge, je größere Mengen Material auf einmal verarbeitet werden. Behufs der Darstellung des  $\beta$ -Naphthindols erhitzt man 5 g  $\beta$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther mit 1 Thl. trockenem Chlorzink auf  $195^{\circ}$ , bis eine lebhafte Reaction erfolgt ist, behandelt die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure, und zieht direct mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, sodann verdunsten lassen und das hinterbleibende, dunkelgrüne Oel unter vermindertem Drucke destillirt. Das Destillat führt man in Benzollösung in das *Pikrat*,  $C_{10}H_6NH(CH_3).C_6H_3(NO_2)_3(OH)$ , über, welches in dunkelrothen, sehr feinen Nadeln krystallisirt. Letzteres wird wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt, sodann mit verdünntem Ammoniak erwärmt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, dieser Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt und dann verdampft. Das reine  $\beta$ -Naphthindol geht unter 200 mm Druck als hellgelbes Oel über. Die Ausbeute betrug nur etwa 7 Proc. vom angewandten  $\beta$ -Naphtylhydrazin. Das Product siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb  $360^{\circ}$  und unter einem Druck von 18 mm bei  $222^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Diese Lösungen zeigen eine grünblaue Fluorescenz. Wasser löst wenig auf, und zwar mehr in der Wärme als in der Kälte. Auf dem Fichtenspan giebt der Körper mit Salzsäure eine intensiv blauviolette Färbung. Die Verbindung riecht sehr schwach, und zwar ganz anders als Indol. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Natriumnitrit dunkelroth und läßt dann auf Wasserzusatz einen braungelben, flockigen Niederschlag ausfallen. Die Lösung des  $\beta$ -Naphthindols in Eisessig giebt bei tropfenweisem Zusatze von starker, rother Salpetersäure einen dunklen, amorphen Niederschlag. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure verwandelt sich das  $\beta$ -Naphthindol in eine feste Masse. Die gleiche Substanz resultirt in schönen, farblosen, krystallinischen Flocken, wenn

eine kalte, essigsäure Lösung des Naphtindols mit concentrirter Salzsäure und Wasser versetzt wird. Der Körper löst sich kaum in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Oxydationsmittel greifen das  $\beta$ -Naphtindol leicht an. Sein oben erwähntes *Pikrat* löst sich kaum in kaltem, dagegen in heißem Wasser. — Die als Nebenproduct bei der Darstellung kleinerer Mengen  $\beta$ -Naphtindol auftretende  $\beta$ -Naphtindolcarbonsäure,  $C_{10}H_6NHC_2HCO_2H$ , wird am besten durch Zusammenschmelzen von nur je 1 g  $\beta$ -Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthyläther mit 1 bis 2 g Chlorzink erhalten, indem man im Uebrigen wie bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphtindols verfährt. Der *Äthyläther* jener Carbonsäure findet sich alsdann in dem mit Aether extrahirten und später destillirten  $\beta$ -Naphtindol vor. Zur Gewinnung der freien Carbonsäure wird jenes eine halbe Stunde mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Filtrat angesäuert. Die hierbei als brauner, krystallinischer Niederschlag resultirende Carbonsäure wird in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Säure abgeschieden und aus verdünntem Eisessig oder Aether umkrystallisirt. Die so resultirenden, feinen, glänzenden, fast farblosen, unter Zersetzung bei  $226^\circ$  schmelzenden Blättchen lösen sich kaum in Wasser, schwer in Aether und kaltem Eisessig, viel leichter in heißem Eisessig und Alkohol. Das *Natriumsalz* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Das viel leichter lösliche *Kaliumsalz* wird durch überschüssiges Alkali krystallinisch gefällt. Das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* ist ein weißer, flockiger, das *Baryumsalz* ein weißer, krystallinischer, auch in heißem Wasser nur schwer löslicher Niederschlag. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction. Aus ihrer kalten Lösung in Eisessig wird durch concentrirte Salpetersäure ein intensiv gelber Körper in feinen Nadelchen gefällt, welcher sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst. Diese Lösung giebt mit überschüssigem Bromwasser einen gelben, körnigen Niederschlag. — Erhitzt man *Aceton- $\beta$ -naphtylhydrazin* mit 2 Thln. Chlorzink auf  $175^\circ$ , so erfolgt nach einer bis zwei Minuten eine



Reaction, die sehr rasch zu Ende geht. Die Schmelze wird mit Wasser und etwas Schwefelsäure behandelt, mit Aether ausgezogen, der Extract verdunstet, der Rückstand in Benzol gelöst und der Verdampfrückstand des letzteren unter 200 mm Druck destillirt, sodann noch fractionirt. Das so gewonnene *Pr 2-Methyl- $\beta$ -naphthindol*,  $C_{10}H_6NHCH=C(CH_3)$ , siedet unter 223 mm Druck bei 314 bis 320°. Es ähnelt sehr dem  $\beta$ -Naphthindol. An der Luft wird es rasch dunkel. Wasser löst es sehr schwer auf und Wasserdämpfe treiben es ziemlich schwer über. Der Geruch ist schwach, nicht fäcalartig. Alkohol, Aether und Benzol nehmen leicht auf, während heisses Ligroin nur ziemlich leicht löst. Die Fichtenspanreaction ist wie diejenige des  $\beta$ -Naphthindols. Das *Pikrat* erscheint aus heissem Benzol in feinen, rothbraunen, unzersetzt bei 176° schmelzenden Nadeln. In Eisessiglösung wird dieses Methylnaphthindol durch salpetrigsaures Natrium leicht angegriffen. Wasser fällt alsdann einen braunen, flockigen Niederschlag. Nascirender Wasserstoff verwandelt dieses Indol glatt in *Hydromethyl- $\beta$ -naphthol*,  $C_{10}H_6CH_2=CH-CH_2NH$ . Zur Darstellung des letzteren behandelt man das Indol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr die blauviolette Fichtenspanreaction zeigt (eine bis zwei Stunden), verdünnt das Filtrat mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge, zieht mit Aether aus und destillirt den Verdunstungsrückstand des letzteren bei vermindertem Druck. Dem Destillate entzieht kalte, sehr verdünnte Salzsäure die Hydrobase, welche durch Alkali als fast farbloses Oel gefällt wird. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 190 bis 200°, fluorescirt in ätherischer Lösung stark blau, erstarrt in einer Kältemischung nicht und besitzt kaum einen Geruch. Ihre *Salze* mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Sulfat* wird aus alkoholischer Lösung durch Aether als allmählich erstarrendes Oel gefällt. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in schönen, gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Wasser und Alkohol ganz unlöslich ist das *Chloroplatinat*, welches einen gelben, flockigen Niederschlag vorstellt. Die Hydrobase redu-

cirt Silbernitrat sehr stark und giebt mit salpetriger Säure ein öliges *Nitrosoamin*.

### Alkohole der Fettreihe.

G. Bertoni<sup>1)</sup> beschrieb ein Verfahren, nach welchem sich die *Aetherification* durch doppelte Umsetzung<sup>2)</sup> auf kaltem Wege durchführen läßt und welches sich vorzüglich dazu eignet, diese Aetherification als *Vorlesungsversuch* zu zeigen. Als ätherificirender Aether muß ein Nitrosoäther angewandt werden, welcher von einem in Wasser löslichen Alkohol abstammt; die außer dem neu gebildeten Nitrosoäther entstehenden Verbindungen müssen in Wasser löslich sein. Diesen Bedingungen genügen die *Salpetrigsäureäther des Glycerins*, des *Aethylens* und andere von geringerer Wichtigkeit. Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:



Salpetrigsäure-Glycerinäther, unlöslich      Alkohol,      Neuer Salpetrig-  
und zersetzbar durch Wasser      löslich in      säureäther, un-  
Wasser      löslich in Wasser



Glycerin, löslich in Wasser

Zur Ausführung des Versuchs kühlt man eine bestimmte Menge Glycerintrinitrit in einem starkwandigen Glasrohre auf einige Grade unter Null ab und setzt den ebenfalls abgekühlten Alkohol vorsichtig zu, so daß sich zwei Schichten bilden, welche beim Umschütteln verschwinden. Nach einigem Stehen in Eiswasser trennt sich die Flüssigkeit wieder in zwei Schichten, unten befindet sich das Glycerin, oben eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit: der gesuchte Nitrosoäther. Man setzt dann kaltes Wasser hinzu, hebt den Nitrosoäther ab, wäscht denselben erst mit schwach alkalischem, danach mit reinem Wasser, läßt über

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 175; Ann. chim. farm. [4] 3, 166. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 646; f. 1883, 853; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 f.

wasserfreiem, salpetersaurem Kalk stehen und erhält ihn endlich durch Destillation völlig rein. Es können auf diese Weise in wenigen Minuten die *Nitrosoäther* des *Aethylalkohols*, des *Propylalkohols*, des *Iso-* und des *tertiären Butylalkohols*, des *Allylalkohols* u. s. w. in reichlicher Menge bereitet werden.

Derselbe<sup>1)</sup> veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung: „*Neue Untersuchungen über die Aetherification durch doppelte Umsetzung*“, deren Inhalt sich theils mit dem der vorstehend besprochenen Arbeit deckt, theils schon früher<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde.

Die Mittheilung von A. Saytzeff<sup>3)</sup> über die Synthese *tertiärer Alkohole* aus *Ketonen* ist auch in einer anderen Zeitschrift<sup>4)</sup> veröffentlicht worden.

De Forcrand<sup>5)</sup> beschrieb eine Verbindung des *Methylalkohols* mit *schwefelsaurem Kupfer*. Schüttelt man feingepulvertes Kupfersulfat andauernd mit reinem, wasserfreiem Methylalkohol, so verwandelt sich ersteres vollständig in kleine, schwach blaugrünlich gefärbte Krystalle, welche dem überschüssigen Methylalkohol eine blaugrünliche Farbe ertheilen<sup>6)</sup>. Dieselben sind *Methylalkohol-schwefelsaures Kupfer*,  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{CuSO}_4$ <sup>7)</sup>. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  entweicht der Methylalkohol. Wird die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit verdampft, so scheidet sich noch eine kleine Menge der Krystalle aus. Die *Lösungswärme* des Körpers wurde zwischen  $8$  und  $10^\circ$  zu  $+ 5340 \text{ cal}$  für ein Aequivalent ( $= 111,7 \text{ g}$ ) gefunden. Die Homologen des Methylalkohols bilden ähnliche Verbindungen nicht.

Derselbe<sup>8)</sup> stellte eine Verbindung von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* dar. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung auf, so daß gekühlt werden muß. Verdampft man die Lösung bei  $135^\circ$  in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas, so hinterbleibt ein fester, weißer

---

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. [3] 15, 27. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 905 (Bertoni und Truffi). — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1155 f. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 551. — <sup>6)</sup> Vgl. JB. f. 1882, 641 (Klepl). — <sup>7)</sup> De Forcrand bedient sich in dieser, sowie in den folgenden Abhandlungen noch der alten Formeln. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 102, 1397.

Körper, welcher in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt. Diese Verbindung ist *Methylalkohol-Baryumoxyd*,  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{3}{2}\text{BaO}$ , wahrscheinlich identisch mit einer von Dumas und Peligot<sup>1)</sup> hergestellten Verbindung  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BaO}$ . Die *Bildungswärme* des Körpers  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{3}{2}\text{BaO}$  beträgt  $+ 31250\text{ cal}$ . Ein Zusatz von wenig Wasser zu der Lösung des Baryts in Methylalkohol hindert das Entstehen der Verbindung nicht, der Methylalkohol darf sogar 2 bis 3 Proc. Wasser enthalten, da bei der Destillation der Lösung das Wasser zugleich mit dem Alkohol weggeführt wird.

Derselbe<sup>2)</sup> machte eine Mittheilung über die Einwirkung von *Baryumoxyd* auf *Methylalkohol*. Wenn man die vorstehend erwähnte Lösung von Baryumoxyd in Methylalkohol nicht auf  $135^\circ$  erhitzt, sondern dieselbe in der Kälte über Schwefelsäure oder geschmolzenem Aetzkali verdunsten läßt, so scheidet sich eine andere *Verbindung* von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* aus, welcher die Formel  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Dieser Körper bildet kleine, glänzende Prismen, er löst sich in Wasser und in Methylalkohol. Aus letzterer Lösung scheidet er sich beim Verdampfen in der Kälte unverändert aus, beim Erhitzen der Lösung auf  $135^\circ$  entsteht die bereits beschriebene Verbindung  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{3}{2}\text{BaO}$ <sup>3)</sup>. Aus der *Bildungswärme* des Körpers  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (siehe die Originalabhandlung) erklärt es sich, warum gerade dieser Körper und nicht das Baryum-methylalkoholat entsteht.

Engel<sup>4)</sup> hat ein krystallisirtes „*Kaliumalkoholat*“ dargestellt. Eine alkoholische Kalilösung verhält sich bald wie eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd, bald so, als ob sie Kaliumäthylat enthielte. Trägt man in absoluten Alkohol geschmolzenes Kalihydrat bis zur vollständigen Sättigung ein, so bilden sich zwei Schichten, deren untere eine wässrige Kalilösung und deren obere die alkoholische Kalilösung darstellt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich bei andauerndem Abkühlen auf  $0^\circ$  Krystalle

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 58, 17 (1835). — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1557. —

<sup>3)</sup> Siehe diesen JB., diese Seite. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 155.

in reichlicher Menge aus. Diese Krystalle bilden grofse Blätter, sie sind schön weifs, fühlen sich fettig an und zersetzen sich sehr rasch an der Luft. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel  $\text{KOH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zu. Engel schlägt vor, diese Verbindung, in welcher der Alkohol gleichsam die Rolle des Krystallwassers spielt, *Kaliumalkoholat* zu nennen, dagegen (wie üblich) *Methylate*, *Aethylate* u. s. w. diejenigen Körper, welche durch Substitution des Hydroxylwasserstoffes von Alkoholen durch Basen entstehen. Das *Kaliumalkoholat* hält sich nur in geschlossenen Gefäfsen bei  $0^\circ$  unverändert, schon bei etwa  $30^\circ$  geht es langsam in Kaliumäthylat über. Gegen  $60^\circ$  schmelzen die Krystalle und zersetzen sich, wobei sich wieder zwei Schichten, unten eine wässerige, oben eine alkoholische Kalilösung, bilden; bei  $120$  bis  $130^\circ$  geht diese Zersetzung rasch vor sich. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung  $\text{KOH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Abkühlen erstarrt die erwähnte alkoholische Lösung zu einer Masse von feinen, sehr zerfliefslichen Krystallen, welchen die Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zuzukommen scheint. — Hierzu bemerkte C. J. Maumené<sup>1)</sup>, dafs Er bereits im Jahre 1872<sup>2)</sup> durch Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre ein krystallisirtes *Kaliumalkoholat* dargestellt habe, welches auf 100 Mol. KOH 244 Mol. Alkohol enthielt.

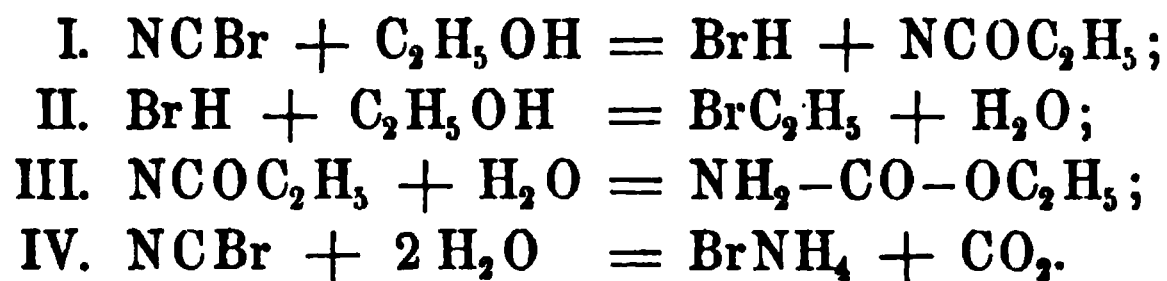
Ch. Göttig<sup>3)</sup> untersuchte das Verhalten des *Essigsäure-Aethyläthers* gegen Kalium- und Natriumhydrosulfid. Beim Erhitzen von Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Essigäther im Wasserbade entstanden als Reactionproducte Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Kalium und essigsaures Kalium; beim Erhitzen beider Substanzen im hermetisch geschlossenen Gefäfs auf  $100^\circ$  liefsen sich aufser den vorstehend erwähnten Verbindungen noch Spuren von *Aethylsulfid* und Kaliumsulfureten nachweisen. Ebenso verlief die Einwirkung des alkoholischen Natriumhydrosulfids auf Essigäther. Die Um-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 215. — <sup>2)</sup> Les Mondes, 19. December 1872; Traité de la theorie générale, S. 153; in den Jahresbericht nicht übergegangen. —

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 90.

setzungsproducte waren hauptsächlich: Schwefelwasserstoff, essigsaures und unterschwefligsaures Natrium, sowie Schwefelverbindungen des Natriums. Die Zersetzung des Essigäthers — und wohl auch seiner Homologen — durch Alkalihydrosulfide verläuft also *nicht* entsprechend der Einwirkung der Alkalihydroxyde, sondern es wird der Essigäther erst *nach* der Zersetzung der Alkalihydrosulfide zerlegt<sup>1)</sup>.

E. Mulder<sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten von *Bromcyan*<sup>3)</sup> sowohl gegen reinen, wie gegen gewöhnlichen *Aethylalkohol*, und kam dabei zu folgenden Resultaten. Beim Erhitzen von Bromcyan mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 80° entsteht viel *Kohlensäure*, welche beim Oeffnen der Röhren entweicht, außerdem bilden sich *Bromammonium*, *Urethan*, *Aethylbromid* und einige neue Verbindungen (siehe unten). Die Entstehung dieser Körper kann man durch folgende Gleichungen erklären:



Das Reactionsproduct wird filtrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Es hinterbleibt dann ein krystallisirter Körper, welcher durch heißes Wasser zerlegt wird in eine krystallisirte, in Wasser lösliche *Verbindung*  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4$  (Schmelzpunkt etwa 121 bis 122°) und eine zweite krystallisirte *Verbindung*  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , welche in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich ist und sich gegen 270° zersetzt, ohne zu schmelzen. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Bromcyan und Alkohol ebenfalls auf einander ein unter Bildung derselben Producte, mit Ausnahme der Kohlensäure. — *Kohlensäure-Aethyläther* konnte unter den Reactionsproducten nicht auf-

<sup>1)</sup> Vgl. die in der Originalabhandlung angegebenen Gleichungen. —

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 65. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 586; vgl. auch JB. f. 1885, 606.

gefunden werden. — Wegen der Einzelheiten der sehr ausführlich mitgetheilten Untersuchung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

T. Sandmeyer<sup>1)</sup> machte weitere Mittheilungen über den vom Ihm dargestellten *Unterchlorigsäure-Aethyläther* (*Aethylhypochlorit*<sup>2)</sup>), sowie über den *Unterchlorigsäure-Methyläther* (*Methylhypochlorit*). Eine fast quantitative Ausbeute an *Unterchlorigsäure-Aethyläther* wird erzielt, wenn man einen zu diesem Zwecke hergestellten schmalen cylindrischen Scheidetrichter, welcher von außen gekühlt werden kann, mit einer Mischung von 1 Thl. Natron, 1 Thl. Alkohol und 9 Thln. Wasser beschickt, den Kühler in eine fast horizontale Lage bringt und dann Chlor einleitet. Der Chlorstrom muß unterbrochen werden, bevor die Gasblasen ganz unabsorbirt in der Flüssigkeit aufsteigen. Der Aether sammelt sich als gelbe Oelschicht auf der Salzlösung an und kann, nachdem der Apparat senkrecht gestellt worden ist, leicht von derselben getrennt werden. — Das nächst niedere Homologe des vorstehenden Körpers, der *Unterchlorigsäure-Methyläther* (*Methylhypochlorit*) entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4 Thln. Natron, 3 Thln. Methylalkohol und 36 Thln. Wasser, welche sich in dem eben erwähnten Apparate befindet. Der Methyläther entweicht als ein Gas, welches sich durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz zu einer stark gelb gefärbten, sehr flüchtigen und durchdringend nach Chlor riechenden Flüssigkeit verdichten läßt. Mit Methylalkohol kann dieselbe ohne Zersetzung gemischt werden. Der *Unterchlorigsäure-Methyläther* ist sowohl als Gas, wie in flüssiger Form äußerst explosiv. Der verflüssigte Aether siedet bei 12° ( $b = 726$  mm). — Leitet man Schwefeldioxyd in Unterchlorigsäure-Aethyläther, so bildet sich *Monochlorsulfosäure-Aethyläther*,  $C_2H_5OSO_2Cl$ <sup>3)</sup>, ebenso entsteht *Monochlorsulfosäure-Methyläther*,  $CH_3OSO_2Cl$ , wenn gasförmiges, getrocknetes Methylhypochlorit und trockenes Schwefeldioxyd in ein gekühltes Kölbchen geleitet werden. Der

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 857. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1159. — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 330; f. 1880, 905.



Chlorsulfosäure-Methyläther, eine wasserhelle Flüssigkeit, siedet, entgegen der Angabe Berend's<sup>1)</sup>, vollkommen unzersetzt bei 132 bis 133° ( $b = 722$  mm).

T. Sandmeyer<sup>2)</sup> hat ferner, ausgehend von dem Aethyl- und Methyläther der unterchlorigen Säure, neue Abkömmlinge der Kohlensäure dargestellt. Bei der Einwirkung von Aethylhypochlorit auf Cyankaliumlösung trat eine heftige Reaction ein, jedoch gelang es nicht, ein Umsetzungsproduct in reinem Zustande zu erhalten. Dagegen bildet sich bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure-Aethyläther im Entstehungszustande auf Cyankalium *Chlorimidokohlensäure-Aethyläther*,  $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Zur Darstellung dieses Körpers löst man 80 g Natron und 80 g Cyankalium in 600 g Wasser, fügt 200 g Alkohol hinzu und leitet unter Kühlung Chlor ein, und zwar so lange, bis rothes Lackmuspapier eben nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende Oel krystallisirt auf Zusatz von kaltem Wasser. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus Aether umkrystallisirt; es werden derart 45 bis 50 g der reinen Verbindung erhalten. Der *Chlorimidokohlensäure-Aethyläther* krystallisirt sehr leicht in grossen, farblosen Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen und in kleinen Stücken auf Wasser lebhaft rotiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 39°; bei der Destillation zersetzt er sich. Schwefelwasserstoff spaltet ihn bei Gegenwart von Wasser unter Schwefelabscheidung glatt in Chlorammonium und Kohlensäure-Diäthyläther; verdünnte Schwefelsäure zersetzt ihn in Kohlensäureäther, schwefelsaures Ammonium und Chlorstickstoff; dagegen ist er gegen Alkalien sehr beständig. — Der *Chlorimidokohlensäure-Methyläther*,  $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=(\text{OCH}_3)_2$ , wird ebenso wie die entsprechende Aethylverbindung, jedoch unter Anwendung von Methylalkohol, dargestellt und entsteht zunächst als ein Oel, welches in der Reactionsflüssigkeit zu Boden sinkt. Durch Schütteln mit Natronlauge gereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet, erstarrt es beim Abkühlen zu einer weissen Krystall-

1) Vgl. JB. f. 1876, 330. — 2) Ber. 1886, 862.

masse vom Schmelzpunkt  $20^{\circ}$ . Schüttelt man Chlorimidokohlensäure-Aethyläther mit einer wässrigen Lösung von arsenigsaurem Kalium (wobei die Temperatur der Mischung  $50^{\circ}$  nicht übersteigen darf), so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches, sobald es sich in Wasser klar löst, abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und filtrirt wird. Der so erhaltene *Imidokohlensäure-Aethyläther*,  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, deren Geruch an Trimethylamin erinnert und welche sich aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung durch Alkalien abscheiden läßt. Mit Säuren zusammengebracht, zerfällt der Imidoäther in Ammoniak und Kohlensäureäther; beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die trockene ätherische Lösung desselben bildet sich ein *Chlorwasserstoffsäure-Additionsproduct*, eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser löst und für sich erhitzt unter stürmischem Aufkochen glatt in *Chloräthyl* und *Urethan* zerfällt. Kocht man Imidokohlensäure-Aethyläther am Rückflusskühler mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich *Guanidin*. Unterchlorigsaure Salze führen die Imidoverbindung wieder in ihr Chlorimid über. Die bei Einwirkung von salzsaurem Anilin, sowie von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf Imidokohlensäure-Aethyläther entstehenden Körper konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. — *Imidokohlensäure-Methyläther*,  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=(\text{OCH}_3)_2$ , bildet sich durch Reduction des Chlorimidokohlensäure-Methyläthers mit arsenigsaurem Kali. Die in der Reactionsflüssigkeit gelöste Imidoverbindung wird derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Beim Abdestilliren des Aethers geht der größte Theil des Imidokohlensäure-Methyläthers mit den Aetherdämpfen über. Von seiner homologen Aethylverbindung unterscheidet sich der Methyläther besonders durch seine größere Flüchtigkeit und Löslichkeit. Aus wässriger Lösung läßt er sich durch Alkalien nicht wieder abscheiden.

Die Abhandlung von A. Wurtz und A. Henninger<sup>1)</sup> über

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1168.

die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *cyansaures Kalium* ist auch in ein anderes Journal <sup>1)</sup> übergegangen.

L. Lindet <sup>2)</sup> stellte *Chlorgoldphosphorigsäureäther* dar, welche sich von einer hypothetischen Chlorgold-phosphorigen Säure,  $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OH})_3$ , ableiten. Wenn man trockene Krystalle von Chlorgold-Chlorphosphor <sup>3)</sup> vorsichtig in absolutem Alkohol löst und dann Wasser zusetzt, so fällt ein farbloses Oel aus, welches gegen  $-10^\circ$  zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses ist der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther*,  $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , dessen specifisches Gewicht trotz seines hohen Goldgehaltes (fast 50 Proc.) auffallender Weise nur 2,025 beträgt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Auflösen von Chlorgold in einer alkoholischen Lösung des Phosphorigsäure-Triäthyläthers <sup>4)</sup> und wird durch Wasser aus dieser Lösung abgeschieden. Der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther* löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, sowie in Ammoniak, mit welchem letzteren er ein *Additionsproduct* der Formel  $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  bildet. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung bei  $40^\circ$  hinterbleibt dieses Additionsproduct in kleinen, farrenkrautähnlichen, leicht zerfließlichen Krystallen. Auch in Kalilauge ist der neue Aether löslich, beim Verdunsten der Lösung erhält man jedoch kein Additionsproduct, sondern neben Krystallen von Kaliumhydroxyd die ursprüngliche, ölförmige Verbindung. Bei  $100^\circ$  wird der Aether durch Kalilauge theilweise unter Bildung von Chlorkalium und goldsaurem Kalium (aurite de potasse) zersetzt; beim Eindampfen zur Trockne ist diese Zersetzung eine vollständige; das Gold scheidet sich dann als solches aus. Der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther* wird durch Belichtung kaum verändert, auf dem Wasserbade kann er einige Zeit erhitzt werden, ohne daß er sich verändert; oberhalb  $100^\circ$  zersetzt er sich, ohne zu kochen und ohne sich zu verflüchtigen. — Auch in trockenem, absolutem Methylalkohol löst sich Chlorgold-Chlor-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 128. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1014; Bull. soc. chim. [2] 46, 809. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 452. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [3] 44, 52 (Railton); JB. f. 1854, 562.

phosphor unter Temperaturerhöhung auf, beim Abkühlen fällt dann der *Chlorgoldphosphorigsäure-Trimethyläther*,  $\text{AuCl.P}(\text{OCH}_3)_3$ , in langen, farblosen, seidenartigen Krystallen aus. Die Krystalle schmelzen bei 100 bis 101° zu einer hellen Flüssigkeit. Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, aber, wenn auch weniger leicht wie die Aethylverbindung, löslich in Alkohol, Aether und Benzol; am Lichte wird er nach einigen Tagen unter Ausscheidung von Gold etwas geschwärzt; beim Erhitzen über 100° zersetzt er sich. — Auch aus *Propyl*-, *Butyl*- und *Amylalkohol* und Chlorgold-Chlorphosphor entstehen ölförmige und unlösliche Verbindungen.

Nach E. Börnstein<sup>1)</sup> entsteht beim Behandeln von *Glycerin* mit Quecksilberoxyd und Barythydrat als einziges Reactionsproduct *Glycerinsäure*<sup>2)</sup>. Die Oxydation beginnt erst, wenn die Flüssigkeit stark concentrirt und mit Barythydrat nahezu gesättigt ist. Schliesslich wird filtrirt, mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat eingedampft und das nicht angegriffene Glycerin dem dickflüssigen Rückstande durch Auswaschen mit Alkohol entzogen. Aus dem zurückbleibenden glycerinsauren Baryum wird durch quantitative Zersetzung mit Schwefelsäure die Glycerinsäure gewonnen. Das aus derselben dargestellte *glycerinsaure Calcium*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet weisse, glänzende Krystallblättchen. Aus 100 Thln. Glycerin wurden 43,4 Thle. Glycerinsäure erhalten.

L. Storch<sup>3)</sup> versuchte durch Einwirkung von Ammoniak und einem Condensationsmittel auf *Glycerin* nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese<sup>4)</sup> nachgebildeten Verfahren<sup>5)</sup> zu Basen der Pyridinreihe zu gelangen. Er erhitzte demnach schwefelsaures Ammoniak, welches sich bei hoher Temperatur dissociirt, und englische Schwefelsäure mit Glycerin und erhielt so ein gelblich gefärbtes, schwach ammoniakalisch riechendes Destillat, in welchem *Pyridin*,  $\beta$ -*Picolin* und ein *Lutidin* nachgewiesen werden konnten. Im Destillationsrückstande waren nur

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 186 (Ausz.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1858, 429 ff., 433; f. 1861, 668; f. 1862, 451; f. 1864, 370; f. 1867, 401; f. 1868, 452; f. 1876, 555, 776; f. 1880, 777 f.; f. 1881, 507, 694; f. 1882, 1119. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2456. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 946 f.; f. 1881, 910. — <sup>5)</sup> Vgl. auch JB. f. 1882, 498 (Zanoni).

sehr geringe Mengen flüchtiger Basen, wohl theilweise *Oxybasen* der *Hydropyridinreihe*, enthalten. Ebenso wie schwefelsaures wirkt auch phosphorsaures Ammoniak. — Erhitzt man Glycerin mit oxalsaurem Ammonium, so entsteht neben Cyanammonium, kohlensaurem und ameisensaurem Ammoniak hauptsächlich *Cyngas*.

Nach De Forcrand <sup>1)</sup> erhält man *Natriumglycerin*at,  $C_3H_7O_3Na$ , durch Erhitzen der *Verbindung*  $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O$ , welche bei der Einwirkung von *Glycerin* auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht, im Wasserstoffstrome auf  $120^\circ$ . Die *Lösungswärme* dieser beiden Verbindungen ergab sich bei  $16^\circ$ : für  $C_3H_7O_3Na = +1070 \text{ cal.}$ , für  $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O = -1080 \text{ cal.}$

A. P f u n g s t <sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Mononitromethan* <sup>3)</sup> auf *Chlorhydrine*. — Ueber einen Theil dieser Arbeit, betreffend die Bildung des *Ameisensäure-Dichlorhydrinäthers* (*Formyldichlorhydrin*),  $CH_2Cl-CH(OCHO)-CH_2Cl$ , aus Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin und Nitromethan, sowie über die Umwandlung dieses Dichlorhydrinäthers in *Ameisensäure-Glycerinäther* (*Glycerinmonoformin* <sup>4)</sup>) ist bereits <sup>5)</sup> berichtet worden. — Formyldichlorhydrin, mit in Benzol vertheiltem essigsaurem Silber auf  $150^\circ$  erhitzt, geht in *Acetodichlorhydrin*,  $CH_2Cl-CH(OC_2H_3O)-CH_2Cl$ , <sup>6)</sup> über, indem die Formylgruppe durch Acetyl ersetzt wird. Das Acetodichlorhydrin siedet im Vacuum (unter 20 bis 25 mm Druck) bei etwa  $142^\circ$ . Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn  $\alpha$ -Dichlorhydrin (1 Mol.) mit *Mononitroäthan* (2 Mol. <sup>7)</sup>) 20 Stunden lang im Rohr auf 160 bis  $170^\circ$  erhitzt wird. Als Nebenproducte bilden sich Chlorammonium und Kohlensäure. Auch durch Einwirkung von Säureradical-Chloriden auf Formyldichlorhydrin kann das Formyl dieses Körpers durch andere Säureradicaler ersetzt werden. So bildet sich beim Kochen von Formyldichlorhydrin mit überschüssigem Benzoylchlorid neben Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd *Benzoyldichlorhydrin*,  $CH_2Cl-CH(OCOC_6H_5)$

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 596. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 27. — <sup>3)</sup> JB. f. 1872, 287, 296. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, 382. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 769 f. — <sup>6)</sup> JB. f. 1871, 402 (Dichloracetin). — <sup>7)</sup> JB. f. 1872, 288 f.; f. 1874, 330; f. 1875, 258; f. 1878, 429; f. 1882, 452.

—CH<sub>2</sub>Cl<sup>1)</sup>, welches im Vacuum zwischen 215 bis 225° siedet. Nitromethan wird durch andauerndes Erhitzen mit trockenem Chlorwasserstoffgas auf 130 bis 140° vollständig in Ammoniak (bezw. Chlorammonium) und Kohlensäure zerlegt: CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> + HCl = NH<sub>3</sub>HCl + CO<sub>2</sub>. Die Einwirkung des Nitromethans auf Dichlorhydrin verläuft nach einer sehr complicirten Reaction. — Langsamer wie auf das Dichlorhydrin wirkt Nitromethan (1 Mol.) auf *Glycerin-α-monochlorhydrin* (2 Mol.) ein. Nach 20 stündigem Erhitzen auf 180° war neben Chlorammonium und Kohlensäure ein unter 20 bis 25 mm Druck zwischen 185 bis 195° siedendes Oel, das *Glycerinmonochlordiformin*, CH<sub>2</sub>Cl—CH(OCHO)—CH<sub>2</sub>(OCHO), entstanden, aus welchem sich durch Verseifen mit Kalilauge und darauf folgende Destillation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure Ameisensäure abscheiden liefs. — Als *Aethylenchlorhydrin* (1 Mol.) mit *Nitromethan* (2 bis 3 Mol.) zehn Stunden lang auf 200° erhitzt wurde, bildeten sich ebenfalls Chlorammonium und Kohlensäure und es konnte ausserdem ein unter 25 mm Druck zwischen 145 bis 155° siedendes Oel von der Formel C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl gewonnen werden, welches seines hohen Siedepunktes wegen (etwa 220° bei gewöhnlichem Luftdrucke<sup>2)</sup>) als ein *Derivat* des *Diäthylenalkohols*, ClCH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OCHO, aufzufassen ist, und sich durch grosse Unbeständigkeit auszeichnet. Die Verbindung bildet sich stets nur in geringer Menge. — Es werden also die Hydroxylwasserstoffatome der Chlorhydrine zwei- und dreiwertiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitroverbindungen durch das Radical derjenigen fetten Säuren ersetzt, welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässriger Mineralsäuren entstehen.

W. H. Greene<sup>3)</sup> veröffentlichte eine *Prioritätsreclamation* bezüglich des *Dioxyäthylmethylen* (*Methylendiäthyläther*<sup>4)</sup>), welche gegen L. Henry gerichtet ist. Nach Greene ist das Dioxyäthylmethylen von Henry<sup>5)</sup> aus Natriumäthylat und Methylen-

<sup>1)</sup> JB. f. 1865, 503. — <sup>2)</sup> Das kohlenstoffreichere *Aethylenacetochlorid* siedet schon bei 145°. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 164. — <sup>4)</sup> JB. f. 1879, 490 f. (Greene, Dioxyäthylmethylenäther); JB. f. 1883, 852 (Pratesi). — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 664 (Diäthyloxymethan).

jodid nicht in reinem Zustande gewonnen worden. — Hierauf entgegnete L. Henry <sup>1)</sup> unter Anführung der von Ihm erhaltenen analytischen Resultate, welche gut auf die Formel des *Dioxyäthylmethylen*s stimmen.

L. Godefroy <sup>2)</sup> beschrieb die Darstellung einiger *gechlorten Aether*. — *Monochlorvinyläthyläther*,  $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht durch Einwirkung von Wasser und Zinkstaub, welcher durch Eintauchen in schwefelsaures Kupfer mit einem Kupferüberzuge versehen worden ist, auf die durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Kaliumdichromat und Alkohol erhaltene *Verbindung*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$ , nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{ZnO} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CHCl}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Der Monochlorvinyläthyläther ist eine farblose und, frisch dargestellt, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte  $123^\circ$  und dem specifischen Gewichte 1,0361 bei  $19^\circ$ , welche süßlich und durchdringend riecht, sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löst und durch Absorption von Brom in den *Monochlordibromdiäthyläther*,  $\text{CHClBr}-\text{CHBr}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , eine gelbe, bei  $170$  bis  $180^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, übergeführt wird. Monochlorvinyläthyläther absorbiert auch Chlorwasserstoffgas und geht dann in *Dichloräther*,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , über, einen wahrscheinlich mit dem Lieben'schen Dichloräther <sup>3)</sup> identischen Körper. Kochende Salpetersäure oxydirt den Monochlorvinyläthyläther zu Essigsäure und Monochloressigsäure. Ammoniakalisches Silbernitrat wird durch denselben unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. An feuchter Luft verwandelt sich der Monochlorvinyläthyläther allmählich in eine feste, glasartige Masse von der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Chlor wirkt auf den Monochlorvinyläthyläther unter Bildung von *Trichloräther*,  $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , ein. Der Trichloräther ist eine Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, gegen  $157^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedet und mit Natriumäthylat *Dichloracetal* giebt. Mit kochender 50 procentiger Kalilösung behandelt, geht der Trichlor-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 337 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 869. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1866, 485; f. 1867, 544.



äther über in *Dichlorvinyläthyläther*,  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , welcher bei  $145^\circ$  siedet, im Uebrigen die Eigenschaften des Monochlorvinyläthyläthers hat und aus welchem durch die Einwirkung von Chlor *Tetrachloräther*,  $\text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , <sup>1)</sup> entsteht. Der Tetrachloräther siedet bei  $180$  bis  $185^\circ$ ; er riecht leicht stechend und aromatisch. Bei der Behandlung mit 50 procentigem, wässerigem Kali entsteht aus ihm der *Trichlorvinyläthyläther*,  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , <sup>2)</sup> eine Flüssigkeit, welche gegen  $160^\circ$  siedet, das spezifische Gewicht 1,3322 bei  $19^\circ$  besitzt, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und Brom sowie Chlor absorbirt. Mit letzterem zusammengebracht, liefert er den *Pentachloräther*,  $\text{CCl}_3-\text{CCl}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , eine gegen  $190^\circ$  siedende und an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem und aromatischem Geruche.

V. Solanina <sup>3)</sup> erhielt durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf *Allylalkohol* einen ungesättigten *Aldchyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  (Siedepunkt  $135$  bis  $138^\circ$ ), welcher vielleicht mit der durch Condensation des Propylalkohols entstehenden Verbindung identisch ist. Außerdem bildeten sich Allylchlorid und Allyläther. — Derselbe <sup>4)</sup> stellte durch Einwirkung von 20 procentiger Schwefelsäure oder 10 procentiger Salzsäure auf Allylalkohol *Propylenglycol* <sup>5)</sup> dar. Dieses Glycol wird durch Jodwasserstoffsäure in *Isopropyljodid*, durch Phosphorpentachlorid in *Propylenchlorid* übergeführt.

Die Untersuchung von Bugajew und Wolkow <sup>6)</sup> über das Verhalten des *secundären Butylalkohols* beim Erhitzen u. s. w. ist auch in einem anderen Journale <sup>7)</sup> veröffentlicht worden.

A. Henninger <sup>8)</sup> gab in einer sehr ausführlichen Abhandlung eine Beschreibung von Derivaten des *Erythrits* und der *Ameisensäureäther* (*Formine*) mehrbasischer Alkohole. — Ueber

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1866, 485; f. 1871, 389, 513 (dreifach gechlortes Chloräthyl-oxyäthyliden); f. 1872, 438. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 304 (Paternò und Pisati). — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.). — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 816 (Corresp.). — <sup>5)</sup> JB. f. 1867, 574; f. 1873, 301; f. 1879, 383; f. 1882, 649. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1176 f. — <sup>7)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 249 (Corresp.), mitgetheilt von Lwoff. — <sup>8)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 209.

einen Theil dieser Arbeit wurde bereits<sup>1)</sup> berichtet. — Unter den Producten der trockenen Destillation der Ameisensäureäther des Erythrits befindet sich der Ameisensäureäther (Monoformin) eines nicht gesättigten Glycols, des *Erythrols* (*Crotonylenglycol*, *Erythroglycol*), welcher bei 191 bis 193° siedet. Um das Erythrol aus dieser Verbindung zu gewinnen, verseift man dieselbe mit kochendem Barytwasser, fällt mit Kohlensäure, dampft das Filtrat ein, zieht mit Alkohol aus und rectificirt. Das *Erythrol*,  $C_4H_6(OH)_2$ , ist eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche in Wasser löslich ist, bei 196,5° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,06165 besitzt. Als ungesättigte Verbindung ist es im Stande, Brom und Chlor zu binden. Die *Diacetylverbindung* des *Erythrols* (*Erythroidiacetin*),  $C_4H_6(OC_2H_3O)_2$ , siedet bei 202 bis 203°. Das oben erwähnte *Monoformin* des *Erythrols*,  $C_4H_6(OH, OCHO)$ , welchem übrigens etwas Diformin,  $C_4H_6(OCHO)_2$ , beigemischt ist, liefert, mit Wasser auf 200 bis 210° erhitzt, Kohlensäure und etwas *Crotonaldehyd* (Siedepunkt 100 bis 103°). Das *Crotonylen* (*Erythren*),  $C_4H_6$ , dessen Bildungsweise früher<sup>2)</sup> erwähnt wurde, ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigen thümlichem, sehr intensivem Geruch, welche sich als ungesättigte Verbindung mit 4 Atomen Brom lebhaft zu *Crotonylentetrabromid*,  $C_4H_6Br_4$ , verbindet. Letzterer Körper krystallisirt aus kochendem Alkohol in rhombischen, durchsichtigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 115 bis 116°. — Von dem Crotonaldehyd läßt sich dessen gleichzeitig entstandenes Isomeres, das *Dihydrofurfuran*,  $C_4H_6O$ <sup>3)</sup>, durch fractionirte Destillation trennen. Das Dihydrofurfuran ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 67° und dem spec. Gewicht 0,9663 (0,9684) bei 0°. Die Verbindung ist sehr beständig; beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung auf 180° wird sie nicht angegriffen, mit Brom verbindet sie sich zu *Dihydrofurfurandibromid*,  $C_4H_6OBr_2$ , welches unter 20 mm Druck bei 95° siedet und in einer Kältemischung zu einer bei 12° schmelzenden Masse erstarrt. — Mit concen-

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 937; vgl. auch JB. f. 1873, 333; f. 1874, 306, 519. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1884, 937; vgl. JB. f. 1863, 507 (Caventou). — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 937.

trirter Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor erhitzt, geht das Dihydrofurfuran quantitativ in das schon von de Luynes <sup>1)</sup> dargestellte *secundäre Butyljodid* (Siedepunkt 120°) über. Lässt man Dihydrofurfuran tropfenweise auf Phosphor-pentachlorid fließen, so entsteht *Furfuran* (Siedepunkt 31,4 bis 31,6°) gemäß der Gleichung  $C_4H_6O + PCl_5 = 2HCl + PCl_3 + C_4H_4O$ . Das Furfuran ist mit dem *Tetraphenol* von Limpricht <sup>2)</sup> identisch und verbindet sich mit Brom zu zwei Bromverbindungen: *Furfuranmonobromid* und *Furfurandibromid*. Letzteres,  $C_4H_2OBr_2$  <sup>3)</sup>, siedet unter 30 mm Druck bei 64 bis 66° und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 5°. — Die Constitution des Furfurans wird durch die Formel  $O=[\overline{-CH-CH=CH-CH-}]$  <sup>4)</sup> dargestellt. — Das erste *Anhydrid des Erythrits*, das *Erythran*,  $C_4H_8O_3$ , findet sich, wie bereits mitgetheilt <sup>5)</sup>, theils in der zwischen 200 und 270° nach der Destillation des Erythrolmonoformins übergehenden Flüssigkeit, theils im Destillationsrückstande. Man destillirt im Vacuum, verseift mit heiss gesättigtem Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, concentrirt das Filtrat durch Destillation im Vacuum und fällt das ameisensaure Baryum durch absoluten Alkohol. Jedoch gelang es auch durch oft wiederholtes Rectificiren im luftleeren Raume nicht, ein constant siedendes Product zu erhalten; die Hauptmenge destillirte unter 24 bis 25 mm Druck von 150 bis 158°. Das so erhaltene Erythran geht beim 12 stündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100 bis 110° in *Erythritdichlorhydrin* (S. 1177) über. Erythran entsteht auch beim Erhitzen von Erythrit mit verdünnter Schwefelsäure, sowie in geringer Menge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Erythrit. Es siedet unter 18 mm Druck bei 154 bis 155°. — Das *zweite Anhydrid des Erythrits*,  $C_4H_6O_2$ , entsteht bei der Darstellung des Diäthylerythrits und krystallisirt in schönen, ortho-

<sup>1)</sup> JB. f. 1862, 479; f. 1863, 503. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 538. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1178 ( $\alpha$ -Dibromfurfuran). — <sup>4)</sup> Dieselbe entspricht jedoch nicht, wie in der Abhandlung angegeben, der üblichen Thiophenformel  $S=[-CH=CH-CH=CH-]$  [W. S.]. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 937.

rhombischen Blättchen, welche bei  $175^{\circ}$  schmelzen. Dieselbe Verbindung wird auch durch Einwirkung von Natronhydrat auf Erythritdichlorhydrin erhalten <sup>1)</sup>. — Das *Erythritmonochlorhydrin*,  $C_4H_6Cl(OH)_3$  <sup>2)</sup>, krystallisirt in platten Nadeln vom Schmelzpunkte  $65$  bis  $66^{\circ}$ ; es löst sich in Alkohol, ist aber unlöslich in wasserfreiem Aether. — *Erythritdichlorhydrin*,  $C_4H_6Cl_2(OH)_2$  <sup>2)</sup>, scheidet sich aus kochendem Aether, in welchem es wenig löslich ist, in kleinen Krystallen, aus Wasser in großen, glänzenden Krystallen ab, ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei  $126,5^{\circ}$ , nicht wie de Luynes <sup>3)</sup> angiebt, bei  $145^{\circ}$ , und siedet unter einem Drucke von 30 mm bei  $152^{\circ}$ . — *Erythrittetrachlorhydrin* oder *Crotonylentetrachlorid*,  $C_4H_6Cl_4$ , entsteht beim Einleiten von Crotonylendämpfen in Tetrachlorkohlenstoff, welcher mit Chlor gesättigt ist, oder besser, indem man 10 g Erythrit mit 80 g Phosphor-pentachlorid, welche in 50 g Tetrachlorkohlenstoff vertheilt sind, auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 15 Stunden wird das bis  $150^{\circ}$  Uebergehende im Vacuum abdestillirt und der Rückstand von Neuem im geschlossenen Gefäße auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Dann setzt man Wasser hinzu und destillirt im Vacuum. Aus der unter einem Drucke von 50 mm zwischen  $130$  bis  $140^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen Krystalle aus, welche durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden können. Das *Erythrittetrachlorhydrin* (*Crotonylentetrachlorid*) bildet lange, stark riechende Prismen vom Schmelzpunkte  $72,5$  bis  $73^{\circ}$ . — *Diäthylerythrit*,  $C_4H_6(OH)_2(OC_2H_5)_2$ , läßt sich durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf das Dichlorhydrin bei Wasserbad-Temperatur gewinnen. Es schmilzt bei  $13,5^{\circ}$  und siedet unter 35 mm Druck bei  $152^{\circ}$ . — Erhitzt man Glycol mit der vierfachen Menge Ameisensäure (specifisches Gewicht 1,16) einige Stunden lang zum Sieden, so entsteht eine Mischung von *Mono-* und *Diameisensäureäther* des *Glycols*,  $C_2H_4(OH, OCHO)$  und  $C_2H_4(OCHO)_2$ , welche sich nach mehreren

<sup>1)</sup> Przybytek (JB. f. 1884, 936) erhielt den Körper  $C_4H_6O_2$  aus Erythritdichlorhydrin und Kalihydrat als eine farblose, bei  $138^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. — <sup>2)</sup> In der Originalarbeit stehen die nicht richtigen Formeln  $C_4H_8(OH)_3Cl$  und  $C_4H_8(OH)_2Cl_2$ . — <sup>3)</sup> JB. f. 1864, 498.

Destillationen als eine bei  $175,5^{\circ}$  siedende Flüssigkeit erhalten läßt. In ähnlicher Weise bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Ameisensäure eine Mischung von *Ameisensäureäthern* des *Glycerins*.

J. Bongartz<sup>1)</sup> machte eine Mittheilung über die Bildung von *Aethenyltrisulfid*,  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{S}_3\equiv\text{C—CH}_3$ . Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf *Thiacetsäure*<sup>2)</sup> unter langsamer Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Essigsäure. Man erhält sodann Krystalle, welche von anhaftendem Schwefelzink durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser, von anderen Nebenproducten durch Kochen mit Kalilauge befreit und dann aus heißem Alkohol umkrystallisirt werden. Das *Aethenyltrisulfid* (Schmelzpunkt  $224$  bis  $225^{\circ}$ ) bildet farblose Krystalle, welche leicht in Aether und Chloroform, schwer in heißem Alkohol löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Der Körper entsteht nach den Gleichungen: I.  $4\text{CH}_3\text{—COSH} = 2\text{CH}_3\text{—CSSH} + 2\text{CH}_3\text{—COOH}$ ; II.  $2\text{CH}_3\text{—CSSH} = \text{C}_4\text{H}_6\text{S}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , indem die Thiacetsäure zuvor in Dithioessigsäure und Essigsäure zerfällt. Alkoholisches Kalihydrat und alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirken auf das Trisulfid nur wenig ein; durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat entsteht ein sulfonartiger Körper.

J. Rosenberg<sup>3)</sup> hat, wie früher das *Tribromthiophen*<sup>4)</sup>, nun auch das *Trichlorthiophen*,  $\text{S}=[\text{—CCl=CCl—CCl=CH—}]$ ,<sup>5)</sup> dargestellt. Dasselbe entsteht in geringer Menge neben *Tetrachlorthiophen*<sup>5)</sup>, wenn man in die Nebenfractionen von der Darstellung des *Dibromthiophens*<sup>6)</sup> anhaltend Chlor einleitet. Das rohe Chlorirungsproduct wird durch Kochen mit alkoholischem Kali gereinigt, und läßt sich durch öfteres Fractioniren schließlichs reines, bei  $206$  bis  $207^{\circ}$  siedendes *Trichlorthiophen*, ein schweres Oel, welches die Indopheninreaction<sup>7)</sup> beim Erwärmen zeigt, gewinnen. Durch Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure in der früher

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2182. — <sup>2)</sup> JB. f. 1867, 392. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 650. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1189. — <sup>5)</sup> vgl. JB. f. 1884, 914 (Weitz: Chlorverbindungen des Thiophens). — <sup>6)</sup> JB. f. 1883, 1770; f. 1884, 913; f. 1885, 1186 f. — <sup>7)</sup> JB. f. 1879, 479; f. 1882, 408; f. 1883, 851, 1769 f.

bei dem Tribromthiophen angegebenen Weise <sup>1)</sup> bilden sich unter Erstarren der sich grün färbenden Mischung weisse, glänzende Krystalle. Beim Behandeln der Masse mit Wasser hinterbleibt ein krystallinischer Körper, das *Trichlorthiophensulfosäureanhydrid*,  $[C_4Cl_3S]_2=[-SO_2-O-SO_2-]$ , welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Benzol leichter löslich ist und durch langes Kochen mit Wasser, besser mit Alkalien, in die *Trichlorthiophensulfosäure*,  $C_4Cl_3S(SO_3H)$ , bzw. deren Salze übergeht. — Behandelt man Trichlorthiophen mit rauchender Salpetersäure, so entsteht das Derivat: *Mononitrotrichlorthiophen*,  $C_4Cl_3(NO_2)S$ , welches aus kochendem Alkohol beim Erkalten in röthlichgelben, verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Der Nitrokörper schmilzt bei  $86^\circ$  und ist leicht in Aether und Benzol, schwieriger in Alkohol löslich.

C. Willgerodt <sup>2)</sup> erhielt *Tetrachlorthiophentetrachlorid* (*Octochlortetramethylensulfid*),  $C_4Cl_8S$ , indem Er *Monojodthiophen* <sup>3)</sup> in Chloroform löste und Chlor einleitete, wobei viel Salzsäure entwich und sich Jod ausschied. Letzteres wurde durch Natronlauge entfernt und die Chloroformschicht verdunstet. Der zurückbleibenden, schmierigen, mit Nadeln durchsetzten Masse wurde das anhaftende Oel mittelst kaltem Alkohol entzogen und wurden die rückständigen, fast farblosen Krystalle aus kaltem Chloroform umkrystallisirt, aus welchem sie in grossen, dicken Prismen oder Platten anschossen. Das *Tetrachlorthiophentetrachlorid* schmilzt unzersetzt gegen  $215^\circ$ , hat einen scharfen, durchdringenden Geruch, läßt sich anscheinend ohne Zersetzung sublimiren und löst sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Alkohol.

V. Meyer <sup>4)</sup> veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über neue Abkömmlinge des *Thiophens* <sup>5)</sup>, welche Er zusammen mit Seinen Schülern ausführte. Aus den diesen Abhandlungen vorausgeschickten Bemerkungen sei Folgendes hervorgehoben. Nach Meyer und Pendleton sind die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -*Thiophensäure*,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1189. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 150. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 918, 922; f. 1885, 1572. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 628. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 1770; f. 1884, 913 f.; f. 1885, 1179 bis 1186

$S=[-CH=CH-CH=C(COOH)-]$ , ihren Eigenschaften nach durchaus verschieden <sup>1)</sup>, aber alle Derivate dieser beiden Säuren sind unter einander völlig identisch. Stellt man jedoch aus diesen physikalisch durchaus identischen Derivaten der beiden Thiophensäuren durch Kochen mit Alkalilauge wieder die Thiophensäuren selbst dar, so entsteht aus den Derivaten der  $\alpha$ -Säure wieder  $\alpha$ -, aus denen der  $\beta$ -Säure wieder  $\beta$ -Thiophensäure, — eine bis jetzt noch nicht beobachtete Art von Isomerieerscheinungen. — Bei vielfachen Versuchen zur Darstellung von *Thiophendicarbonsäuren* wurde immer nur die bereits bekannte  $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsäure,  $S=[-C(COOH)=CH-CH=C(COOH)-]$ , <sup>2)</sup> niemals ein Isomeres derselben erhalten. Diderivate des Thiophens, welche bei Sauerstoffzufuhr eine neue Dicarbonsäure hätten liefern müssen, wurden durch Oxydation vollständig zerstört. — Ferner versuchten V. Meyer und W. Mansfeld, ausgehend vom *Diäthylendisulfid*,  $S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]$ , zu einem Körper der Formel  $S=[-CH=CH-S-CH=CH-]$ , und V. Meyer und A. Kaiser, ausgehend vom Aethylenchlorhydrin, resp. der daraus dargestellten Verbindung,  $S(CH_2-CH_2-OH)_2$ , zu einer Substanz von der Formel  $CH_2=[-CH=CH-S-CH=CH-]$  zu gelangen. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Krekeler, Schleicher, sowie Muhlert fanden, daß die *Ketone* der Thiophenreihe, welche Fettsäureradiale enthalten, durch Schwefelsäure einerseits in *Fettsäuren* und *Sulfosäuren der Thiophene*, andererseits in *ketonartige Säuren* gespalten werden.

L. Gattermann und M. Römer <sup>3)</sup> untersuchten die Einwirkung von *Acetylchlorid* auf halogensubstituierte *Thiophene*. Wirken 15 g Chloraluminium auf ein Gemisch von 20 g Dibromthiophen <sup>4)</sup>, 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroin ein, so entweicht viel Chlor- und Bromwasserstoff und es entsteht eine schwarze Masse, welche nach dem Abgießen des Ligroins vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Das Chloraluminium löst sich dann auf, das hinterbleibende dunkle Oel erstarrt bald zu kleinen Nadeln,

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1185. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1188 f., 1199 f., 1378. —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 688. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1186 f.



welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle gereinigt werden. Man erhält so das *Monobromacetothiënon*,  $C_4H_2S=[-Br,-COCH_3]$ , farblose, derbe Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche bei  $94^\circ$  schmelzen, sich leicht in heißem, schwieriger in kaltem Alkohol lösen und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Bei der beschriebenen Reaction ist also auffallender Weise ein Bromatom durch die Acetylgruppe verdrängt worden. — Das durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin, geschmolzenem essigsaurem Natrium und Wasser auf das Keton entstehende *Monobromacetothiënon-Phenylhydrazid*,  $C_4H_2S=[-Br,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$ , krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Tafeln, welche bei  $122^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt das Monobromacetothiënon zu *Monobromthiophensäure*,  $C_4H_2S=[-Br,-COOH]$ . Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Wasser, in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, sublimirt leicht in farblosen, perlmutterglänzenden Spießsen und schmilzt bei  $139,5^\circ$ . — Durch Acetylierung von Monobromthiophen<sup>1)</sup> bei Gegenwart von Chloraluminium erhält man *dasselbe Monobromacetothiënon* wie aus Dibromthiophen; dagegen bildet sich aus Tribromthiophen<sup>2)</sup> und Acetylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium nur eine geringe Menge *Tetrabromthiophen*<sup>3)</sup>. — *Monojodacetothiënon*,  $C_4H_2S=[-J,-COCH_3]$ , läßt sich aus *Di-* und *Monjodthiophen*<sup>4)</sup> durch Acetylierung in der vorstehend für Dibromthiophen beschriebenen Weise leicht erhalten. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei  $129^\circ$  und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das *Monojodacetothiënon-Phenylhydrazid*,  $C_4H_2S=[-J,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$ , scheidet sich aus Alkohol in gelben, bei  $134^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Tafeln aus. — Die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung aus Monojodacetothiënon entstehende *Monojodthiophensäure* besitzt ein schwer

1) JB. f. 1883, 1770; f. 1885, 1187. — 2) JB. f. 1885, 1189. — 3) JB. f. 1883, 1771. — 4) JB. f. 1884, 918.

lösliches *Ammoniumsalz*,  $C_4H_2S=[-J; -COONH_4]$ , welches aus Wasser in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt. Die aus dem Ammonsalze abgeschiedene *Monojodthiophensäure*,  $C_4H_2S=[-J, -COOH]$ , krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $131^\circ$ , welche in schönen, glänzenden Tafeln sublimiren. — *Monochloracetothiënon*,  $C_4H_2S=[-Cl, -COCH_3]$ , aus Monochlorthiophen<sup>1)</sup> entsprechend dem Bromketon gewonnen, wird am besten durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte  $52^\circ$ . — Das *Monochloracetothiënon-Phenylhydrazid*,  $C_4H_2S=[-Cl, -C(N_2HC_6H_5)CH_3]$ , krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Tafeln und schmilzt bei  $108^\circ$  unter Zersetzung. Durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wird das Monochloracetothiënon zu *Monochlorthiophensäure*,  $C_4H_2S=[-Cl, -COOH]$ , oxydirt, welche sich in heissem Wasser ziemlich schwer löst und aus demselben in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  krystallisirt. Die Säure sublimirt leicht in schönen Spießsen.

E. Schleicher hat früher<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß  $\beta$ -Aethylthiophen<sup>3)</sup> durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in  $\beta$ -Thiophensäure<sup>4)</sup> übergeht. Da nun A. Peter<sup>5)</sup> durch gemäfsigte Oxydation des Acetothiënon die *Thiënylglyoxylsäure*<sup>6)</sup> erhalten hatte, so versuchte E. Schleicher<sup>7)</sup> durch gelinde Oxydation des Aethylthiophens in verdünnter Lösung und in der Kälte zu dem nach der Gleichung  $C_4H_3S(CH_2-CH_3) + 2O = C_4H_3S(CO-CH_3)$  entstehenden Acetothiënon zu gelangen. Auf 2 g Aethylthiophen liefs Er 3,8 g Kaliumpermanganat und 8 g Natron, in 500 ccm Wasser gelöst, einwirken und erhielt derart neben viel unangegriffenem Aethylthiophen und  $\beta$ -Thiophensäure (Schmelzpunkt  $126,5^\circ$ ) in der That eine geringe Menge *Acetothiënon*, welches durch Ueberführung in das von Peter<sup>8)</sup> zuerst dargestellte *Thiënylmethylacetoxim* als solches erkannt wurde.

1) JB. f. 1884, 914. — 2) JB. f. 1885, 1187. — 3) JB. f. 1884, 922; f. 1885, 1187. — 4) JB. f. 1884, 1053, 1135; f. 1885, 1196. — 5) JB. f. 1885, 1634. — 6) JB. f. 1885, 1196, 1634. — 7) Ber. 1886, 671. — 8) JB. f. 1884, 1053.

R. Demuth<sup>1)</sup> stellte ein dem *Thiozen* Messinger's ( $\beta\beta$ -*Dimethylthiophen*)<sup>2)</sup> *isomeres Thiozen* dar, indem Er  $\gamma$ -*Thiotolen*<sup>3)</sup> jodirte und das  $\gamma$ -Jodthiotolen dann mit Methyljodid und Natrium in ätherischer Lösung unter Kühlung zusammenbrachte. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether verjagt und der Rückstand fractionirt, wodurch ein von 138 bis 140° (corr.) siedendes *isomeres Thiozen* vom spec. Gewichte 0,9777 bei 21° erhalten wurde. Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte jedoch eine *isomere* Thiophendicarbonsäure<sup>4)</sup> nicht erhalten werden, sondern das isomere Thiozen wurde fast vollständig verbrannt; es bildete sich nur eine kleine Menge harziger Nebenproducte.

Derselbe<sup>5)</sup>, welcher bereits früher<sup>6)</sup> aus  $\gamma$ -*Methylacetothiënon*<sup>6)</sup> eine Thiotolenmonocarbonsäure erhalten hatte, versuchte durch vollständige Oxydation des erwähnten Thiënon's zu einer Thiophendicarbonsäure zu gelangen, welche ihrer Entstehungsweise nach von der bekannten  $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsäure,  $S=[-C(COOH)=CH-CH=C(COOH)-]$ <sup>7)</sup>, hätte verschieden sein müssen. Indessen erhielt Er durch Oxydation des  $\gamma$ -Methylacetothiënon's mit verschieden grossen Mengen von übermangansaurem Kalium stets nur eine *Thiotolenmonocarbonsäure*,  $C_4H_2S=[-CH_3-COOH]$ , welche aus siedendem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 144 bis 145° krystallisirte. Das *Silbersalz*,  $C_4H_2S(CH_3, COOAg)$ , bildet kurze, farblose Prismen, das *Kalksalz*,  $[C_4H_2S(CH_3)COO]_2Ca \cdot 4H_2O$ , erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit fein vertheiltem Kalkspath. Auch durch Oxydation der Thiotolenmonocarbonsäure selbst mit Kaliumpermanganat konnten nur Spuren eines in Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen werden, welcher vor 250° nicht schmolz und seiner geringen Menge wegen auf seine Identität mit einer Thiophendicarbonsäure nicht geprüft werden konnte. — Mit der von Paal<sup>8)</sup> aus

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1857. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1186, 1198 f.; 1202. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1185. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1199 f., sowie diesen JB. S. 1180 (V. Meyer). — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 679. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1636. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1188 f., 1199 f., 1378. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 1203.

Theerthioxen gewonnenen *Methylthiophencarbonsäure*,  $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C(COOH)-]$ , ist nach einer von P a a l selbst ausgeführten Vergleichung beider Säuren die Thiotolenmonocarbonsäure aus  $\gamma$ -Methylacetothiënon *nicht* identisch. — Ferner suchte D e m u t h durch vollständige Oxydation und darauf folgendes Entjodiren des Jodäthylacetothiënon zu einer neuen Thiophendicarbonsäure zu gelangen. *Monojodäthylacetothiënon*,  $C_4H_5S(C_2H_5)J(COCH_3)$ , bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Jodäthylthiophen bei Gegenwart von Chloraluminium, wobei sich viel Jod ausscheidet, als ein hellbraunes Oel, welches sich beim Fractioniren zersetzt und nach dem Ergebnisse der Analyse als ein Gemenge von Jodäthylacetothiënon mit  $\beta\beta$ -Aethylacetothiënon zu betrachten ist. — Auch beim Acetyliren des *Monobromäthylthiophens* (siehe unten) scheidet sich viel Brom aus und es entsteht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von *Monobromäthylacetothiënon*,  $C_4H_5S(C_2H_5)Br(COCH_3)$ , und  $\beta\beta$ -Aethylacetothiënon; das Reactionsproduct ist ebenfalls ein braunes Oel. — Das bisher noch nicht dargestellte *Monobromäthylthiophen*,  $C_4H_4SBrC_2H_5$  <sup>1)</sup>, entsteht neben etwas Tribromäthylthiophen bei vorsichtigem Zusammenbringen von Aethylthiophen mit gesättigtem Bromwasser. Das Einwirkungsproduct wird mit alkoholischem Kali gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, das Monobromäthylthiophen, ein schwach gelbliches Oel, abgehoben und fractionirt; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 195°. — Das vorstehend erwähnte unreine Jodäthylacetothiënon und das Bromäthylacetothiënon wurden mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt und die nicht in reinem Zustande erhaltenen jodirten und bromirten Säuren mit Natriumamalgam reducirt. Es entstanden derart halogenfreie Säuren, deren Silbersalze, mit Methyl- resp. Aethyljodid behandelt, in den *Dimethyläther* (Schmelzpunkt 149 bis 150° <sup>2)</sup>), resp. in den *Diäthyläther* (Schmelzpunkt 49° <sup>3)</sup>) der  $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsäure

---

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1196 f. (B o n z: Tribrom- und Dibromäthylthiophen). — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1199. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1200.

übergangen. Die Versuche, ein Isomeres dieser Säure zu erhalten, waren also nicht gelungen<sup>1)</sup>.

F. Ernst<sup>2)</sup> führte den Beweis, daß der Thiophenkern vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag, durch die Reduction der *Thiophendicarbonsäure*<sup>3)</sup>. Zur Gewinnung dieser Säure acetylrte Er das  $\alpha$ -Thiotolen und oxydirte das erhaltene *Acetylthiotolen* [*Methylacetothiënon*<sup>4)</sup>, vom Siedepunkt 225 bis 233°] mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Dann wurden 2 Thle. der erhaltenen Thiophendicarbonsäure mit 1 Thl. Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst, mit 30 Thln. vierprocentigem Natriumamalgam versetzt und etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird vom Quecksilber abgegossen, mit Aether ausgezogen, mit Salpetersäure neutralisirt, die entstandene neue Säure in Form ihres Silbersalzes ausgefällt, dieses ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Man erhält derart *Tetrahydrothiophendicarbonsäure*,  $S=[-CH(COOH)-CH_2-CH_2-CH(COOH)-]$ , welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden kann und bei 162° (corr.) schmilzt. Nach Klein bildet dieselbe gelblich-weiße, tafelförmig entwickelte Krystalle eines optisch zweiaxigen (vielleicht des monoklinen) Systems. Die Säure besitzt alle Eigenschaften einer Hydrosäure; sie scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen Silber ab, schmeckt stark sauer und liefert, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, eine der Gleichung  $H_4\equiv C_4H_2S(COOH)_2 + H_2SO_4 = C_4H_2S(COOH) + 3H_2O + SO_2 + CO$  entsprechende Menge Kohlenoxyd. Die Säure verhält sich also gegen Schwefelsäure wie die *Hydrophthalsäure* von Gräbe und Born<sup>5)</sup> sowie die *Hydrobenzolcarbonsäuren* Beyer's<sup>6)</sup>. — Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Tetrahydrothiophendicarbonsäure mit trockenem Salzsäuregas

<sup>1)</sup> In der Originalarbeit sind die Derivate des *Aethylacetothiënon*,  $C_4H_2S(C_2H_5, COCH_3)$ , einige Male als Derivate des *Aethylmethylacetothiënon* bezeichnet worden. (W. S.) — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3274. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1188, 1199 f. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1635. — <sup>5)</sup> JB. f. 1866, 411. — <sup>6)</sup> JB. f. 1869, 584 (Hydromellithsäure); JB. f. 1870, 703; f. 1871, 653; f. 1873, 634 (Tetrahydrophthalsäure).

entsteht ein nicht destillirbares Oel, der *Tetrahydrothiophen-dicarbonsäure-Dimethyläther*,  $C_4H_6S(COOCH_3)_2$ , welcher auch aus dem Silbersalze der Säure durch Kochen mit Methyljodid in ätherischer Lösung erhalten werden kann. Das Ammonsalz der Hydrosäure wird in concentrirter Lösung durch die Salze der Schwermetalle gefällt; das *Baryumsalz*,  $C_4H_6S(COO)_2=Ba$ , krystallisirt in kleinen glänzenden Schüppchen, das *Silbersalz*,  $C_4H_6S(COOAg)_2$ , ist ein weißes Pulver.

Derselbe<sup>1)</sup> hat vergebens versucht, durch Wiederholung von Synthesen, welche in der Benzolreihe zum Anthracen und Anthrachinon führen, ein *Anthracen* der *Thiophenreihe* zu gewinnen. Durch Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf *Thiophen* und Chloraluminium erhielt Er ein *Keton*,  $C_6H_4(CH_3)CO-C_4H_5S$ , als ein farbloses, nicht ganz ohne Zersetzung flüchtiges Oel; aus Benzoylchlorid und Theerthiolen bei Gegenwart von Chloraluminium entstand ein *Keton*,  $C_6H_5CO(C_4H_5S, CH_3)$ . Beide Ketone lieferten mit Hydroxylamin *Acetoxime*, gaben beim Kochen Wasser ab, bildeten aber dabei keine anthracenartigen Körper; sondern verharzten vollständig. — Durch Reduction der *Thiënylglyoxylsäure*<sup>2)</sup> mit Natriumamalgam in der Kälte läßt sich die *Thiënylglycolsäure*,  $C_4H_5S(CHOH, COOH)$ , die Mandelsäure der Thiophenreihe, erhalten. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus Benzol in weißen Nadeln, zersetzt sich bei der Destillation und schmilzt bei 115°. Durch Oxydation der Säure (beim Kochen mit Braunstein) entsteht etwas *Thiophen-aldehyd*<sup>3)</sup>. Näher untersucht wurden das in Wasser leicht lösliche *thiënylglycolsäure Baryum* und *Calcium*, sowie das *thiënylglycolsäure Silber*, ein weißer Niederschlag. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gekocht, geht die Thiënylglycolsäure über in *Thiënylessigsäure*,  $C_4H_5S(CH_2COOH)$ . Etwas freies Jod wird durch schweflige Säure entfernt und die Säure durch Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Sie bildet farblose, in heißem Wasser, Alkohol und Aether lösliche

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3278. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1196, 1634. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1634.

Krystalle vom Schmelzpunkte  $76^{\circ}$ . Das *thiënylelessigsaure Baryum*, weisse Krystalle, ist in Wasser löslich, das *thiënylelessigsaure Silber* ist ein weisser Niederschlag.

E. Schleicher<sup>1)</sup> stellte das *Isopropylthiophen*,  $C_4H_7S-CH(CH_3)_2$ , nach der Methode von Friedel und Crafts<sup>2)</sup> dar durch Einwirkung von Isopropylbromid und Chloraluminium auf die Lösung von Thiophen in Petroleumäther. Nach Beendigung der Reaction wird der Petroleumäther abgegossen, das dickflüssige Einwirkungsproduct durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt und durch Wasserdampf ein farbloses Oel übergetrieben, welches mit Aether aufgenommen wird. Aus dem Rückstande der ätherischen Lösung kann man durch wiederholtes Fractioniren geringe Mengen *Isopropylthiophen* vom Siedepunkte  $153$  bis  $154^{\circ}$  (corr.) und dem spec. Gewichte  $0,9695$  bei  $16^{\circ}$ <sup>3)</sup> erhalten. Mischt man Isopropylthiophen und Phenanthrenchinon mit Eisessig und setzt concentrirte Schwefelsäure hinzu (Laubenheimer'sche Reaction<sup>4)</sup>), so entsteht eine schöne stark violettrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser milchfarbig wird und dann an Aether keinen violetten Farbstoff abgibt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Isopropylthiophen wesentlich von den anderen Homologen des Thiophens mit normalen Seitenketten.

F. Muhlert<sup>5)</sup> gelangte auf folgende Weise zum *Diäthylthiophen*. Er stellte aus Jodthiophen<sup>6)</sup> mittelst der Fittig'schen Synthese *Aethylthiophen*<sup>7)</sup>, am letzterem das *Monojodäthylthiophen*<sup>8)</sup> dar, liess auf  $20$  g Jodäthylthiophen und  $20$  g Aethyljodid  $6$  g Natrium, in wasserfreiem Aether vertheilt, unter sehr sorgfältiger Kühlung einwirken und destillirte nach Beendigung der Reaction ab. Durch wiederholte Fractionirung des Rohproductes wurde schliesslich reines, bei  $181^{\circ}$  (corr.) siedendes *Diäthylthiophen*,  $C_4H_2(C_2H_5)_2S$ , vom spec. Gewichte  $0,962$  bei  $14^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur) erhalten. Die Ausbeute ist eine schlechte. Die Darstellung reiner Brom-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 672. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 320 f. — <sup>3)</sup> Nach V. Meyer und Kreis (JB. f. 1884, 922) hat das normale Propylthiophen bei  $16^{\circ}$  das specifische Gewicht  $0,974$ . — <sup>4)</sup> JB. f. 1875, 502. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 633. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 918. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 922; f. 1885, 1187. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 1187.



und Nitroderivate des Diäthylthiophens ist noch nicht gelungen. — *Acetodiäthylthiënon*,  $C_4H_5S\equiv[(C_2H_5)_2, -COCH_3]$ , läßt sich erhalten, wenn 1 g Diäthylthiophen mit 0,6 g Acetylchlorid und 5 g Petroleumäther vermischt und die Mischung in 30 g Petroleumäther, in welchem 2 g Chloraluminium vertheilt sind, getropfelt wird. Das zähflüssige Einwirkungsproduct wird mit Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Oel durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das *Acetodiäthylthiënon* siedet unzersetzt gegen  $250^\circ$  und geht beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in *Diäthylthiënylacetoxim*,  $C_4H_5S\equiv[(C_2H_5)_2, -C(NOHC_2H_5)]$ , über. Beim Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Verjagen des letzteren hinterbleibt das Acetoxim als gelbliches, bei hoher Temperatur ziemlich unzersetzt destillirbares Oel.

K. Krekeler<sup>1)</sup> hat Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette dargestellt. *Isobutyrothiënon*,  $C_4H_5SCOC_3H_7$ , entsteht nach der von A. Peter für das Acetothiënon angegebenen Methode<sup>2)</sup> aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen bei Gegenwart von Chloraluminium. Es ist ein schweres wasserhelles Oel vom Siedepunkte  $232^\circ$  (corr.), welches sich mit Hydroxylamin zu *Isopropylthiënylacetoxim*,  $C_4H_5SC(NOHC_3H_7)CH(CH_3)_2$ , weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $107$  bis  $108^\circ$ , vereinigt. Bei der Oxydation des Isobutyrothiënon mit 0,3 procentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bildet sich kein Ketonalkohol, sondern nur  $\beta$ -*Thiophensäure* (Schmelzpunkt  $126,5^\circ$ <sup>3)</sup>); der grösste Theil des Ketons bleibt unverändert. Erwärmt man Isobutyrothiënon mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure, bis schweflige Säure entweicht, so entstehen nach der Gleichung  $C_4H_5SCOC_3H_7 + SO_2H_2 = C_4H_5S(SO_3H) + C_3H_7COOH$  Isobuttersäure und *Thiophenmonosulfosäure*, welche letztere theilweise weiter in *Thiophendisulfosäure* übergeht. — Entsprechend dem Isobutyrothiënon,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 674. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1052. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1135 f.; f. 1885, 1187, 1196, 1377.

wurde aus Thiophen und Propionsäurechlorid *Propiothiënon*,  $C_4H_7SCOC_2H_5$ , ein farbloses Oel vom Siedepunkte  $228^\circ$  (corr.), dargestellt. Das aus Propiothiënon und Hydroxylamin gewonnene *Aethylthiënylacetoxim*,  $C_4H_7SC(NO H)C_2H_5$ , krystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $55$  bis  $56^\circ$ . Bei der Oxydation mit kalter, sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung läßt sich aus dem Propiothiënon ebenfalls nur  $\beta$ -*Thiophensäure* erhalten. Concentrirte Schwefelsäure spaltet Propiothiënon in Propionsäure und  $\beta$ -*Thiophensulfosäure*, welche leicht in  $\beta$ -*Thiophensulfochlorid*<sup>1)</sup> übergeführt werden kann. Kocht man *Acetophenon* mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen Benzoësäure und Benzolsulfosäure. Dagegen zerfällt, wie von Brunswig nachgewiesen, *Acetothiënon* durch concentrirte Schwefelsäure in Thiophensulfosäure und Essigsäure; es verhalten sich also die *Ketone* des Benzols und Thiophens gegen Schwefelsäure durchaus verschieden.

Nach einer Mittheilung von C. Paal<sup>2)</sup> entstehen *Oxythiophenderivate*, wenn man  $\gamma$ -*Ketonsäuren* mit Phosphorpentasulfid erhitzt. So bildet sich aus  $\beta$ -*Benzoylisobernsteinsäure*<sup>3)</sup> oder *Benzoylpropionsäure* und Phosphorpentasulfid das *Phenyloxythiophen* (*Phenylthiënnol*),  $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$ , aus  $\beta$ -*Acetopropionsäure* (*Lävulinsäure*<sup>4)</sup>) und Phosphorpentasulfid das *Oxythiotolen* (*Methyloxythiophen*, *Thiotenol*),  $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C(OH)-]$ , welches aus seiner Lösung in Alkalilaugen durch Kohlensäure unverändert ausgefällt wird. Entsprechend der Reduction von Phenol und Kresol durch Phosphortrisulfid zu Benzol und Toluol<sup>5)</sup> wird das Oxythiotolen durch Phosphortrisulfid in *Thiotolen* (*Methylthiophen*) übergeführt<sup>6)</sup>.

W. Kues und C. Paal<sup>7)</sup> machten nähere Mittheilungen über die vorstehend erwähnte *Synthese* des *Oxythiotolens* (*Thiotenols*) und des *Thiotolens*. Zur Darstellung des Oxythiotolens,

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1313. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 551. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1122; f. 1885, 1546. — <sup>4)</sup> JB. f. 1877, 691; f. 1878, 718. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 875 (Geuther). — <sup>6)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1182 (Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure von Volhard und Erdmann), sowie die folgende Abhandlung. — <sup>7)</sup> Ber. 1886, 555.

$\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{OH}$ , werden 3 Thle. Lävulinsäure und 2 Thle. Phosphorpentasulfid im Oelbade erwärmt, wobei unter starkem Aufschäumen bei 130 bis 140° ein gelbes Oel destillirt, welches sodann mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das erhaltene fast farblose Oel, welches noch etwas Thiotolen enthält, wird durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume vollends gereinigt. Das *Oxythiotolen* (*Thiotenol*), von welchem man so etwa 30 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält, ist ein fast farbloses, leicht bewegliches Oel, welches sich schwer in Wasser, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löst. Aus seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge wird es durch Säuren, auch durch Kohlensäure, unverändert ausgefällt. Es ist ziemlich unbeständig und wird durch Licht und Luft bald gelb bis braun gefärbt. Bei gewöhnlichem Luftdrucke siedet die Verbindung unter Zersetzung, im luftverdünnten Raume dagegen unter 40 mm Druck unzersetzt bei 85°. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt das Oxythiotolen eine schön bordeauxrothe Farbenreaction. Der *Essigsäureäther des Oxythiotolens*,  $(\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_2\text{S})\text{COOCH}_3$ , entsteht beim Kochen von 1 Thl. Oxythiotolen mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid als ein schwach gelb gefärbtes, bei 208 bis 212° siedendes Oel, welches durch siedende Natronlauge rasch verseift wird. — *Thiotolen* (*Methylthiophen*),  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3)$ , läßt sich durch Erhitzen von 2 Thln. Lävulinsäure mit 3 Thln. Phosphortrisulfid erhalten. Das Destillat wird mit Natronlauge behandelt, das auf der alkalischen Lösung schwimmende Thiotolen abgehoben und durch fractionirte Destillation über Natrium gereinigt. Die alkalische Lösung enthält das gleichzeitig entstandene Oxythiotolen, welches aus derselben durch Ansäuern und Destillation im Wasserdampfstrom leicht abgeschieden werden kann. Behandelt man das Oxythiotolen mit Phosphortrisulfid, so entsteht, wie bereits erwähnt, ebenfalls Thiotolen. Das so gewonnene Thiotolen ist vollständig identisch mit dem von Meyer und Kreis aus Jodthiophen dargestellten *Methylthiophen*<sup>1)</sup>. Beim Behandeln mit Brom giebt es ein *Tribromthiotolen*, welches dem

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 923.

von Egli gewonnenen *Tribrommethylothiophen* <sup>1)</sup> vollkommen gleich:

E. A. v. Schweinitz <sup>2)</sup> untersuchte das *Octylthiophen* und einige seiner Derivate. — *Octylthiophen*,  $C_4H_3S(C_8H_{17})$ , wird durch Einwirkung von Octylbromid und Natrium auf Monojodthiophen in ätherischer Lösung dargestellt. Aus dem zuerst erhaltenen Oele, welches durch *Diocetyl* verunreinigt ist, läßt sich durch mehrmaliges Fractioniren reines, bei 257 bis 259° siedendes Octylthiophen erhalten, welches sich leicht in Aether löst, mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Reaction <sup>3)</sup> giebt und das spec. Gewicht 0,8118 (bezogen auf Wasser von 20,5°) besitzt. Beim Schütteln mit Bromwasser entsteht aus dem Octylthiophen das *Monobromoctylthiophen*,  $C_4H_2S = [-Br, -C_8H_{17}]$ , ein Oel vom Siedepunkte 285 bis 290°, welches bei 5° zu Blättchen erstarrt. *Monojodoctylthiophen*,  $C_4H_2S = [-J, -C_8H_{17}]$ , bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Octylthiophen. Das Quecksilberjodid wird durch Filtriren entfernt, das Rohproduct mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man erhält so ein gelbes Oel vom spec. Gewichte 1,2614 (bezogen auf Wasser von 20°), welches bei 0° erstarrt und nicht unzersetzt destillirbar ist. — Beim Behandeln von Octylthiophen mit Pyroschwefelsäure entstand nicht Octylthiophensulfosäure, sondern eine  $\beta$ -*Thiophendisulfosäure*, welche mit der von Jaekel <sup>4)</sup> beschriebenen Sulfosäure identisch ist. — *Octylacetothiënon*,  $C_4H_2S = [-COCH_3, -C_8H_{17}]$ , läßt sich nach der Vorschrift von Peter <sup>5)</sup> aus Octylthiophen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid als ein obstartig riechendes Oel vom Siedepunkte 350 bis 355° erhalten. Auf dieselbe Weise, jedoch unter Anwendung der doppelten Menge Acetylchlorid, gelangt man zu dem *Octyldiacetothiënon*,  $C_4HS \equiv [(COCH_3)_2, -C_8H_{17}]$ , einer gelben syrupähnlichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt und in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Durch Oxydation des Octyldiaceto-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1196. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 644. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, 502. —

<sup>4)</sup> Dieser JB.: Sulfosäuren der Fettreihe; vgl. auch Langer, JB. f. 1885, 1570, 1573 ( $\beta$ -Thiophendisulfosäure). — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 1052 f.

thiënons in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium entsteht die *Octylthiophendicarbonsäure*,  $C_4HS(C_8H_{17})(COOH)_2$ , welche nach dem Abfiltriren vom Braunstein der angesäuerten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Substanz wird mit wenig Wasser erwärmt, der Rückstand in Aether gelöst und durch Thierkohle gereinigt. Die *Octylthiophendicarbonsäure* ist eine gelblichweiße Substanz, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht, bei  $185^\circ$  unter theilweiser Schwärzung schmilzt und in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem aber löslich ist. *Octylthiophendicarbonsaures Baryum*,  $[C_4HS(C_8H_{17})(COO)_2Ba]_2 \cdot 3H_2O$ , ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. *Octylthiophendicarbonsaures Kupfer*,  $[C_4HS(C_8H_{17})(COO)_2Cu]_2 \cdot 5H_2O$ , wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch schwefelsaures Kupfer als gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt. Ebenso bildet sich aus dem Ammoniumsalze und Silbernitrat das *octylthiophendicarbonsaure Silber*,  $C_4HS(C_8H_{17})(COOAg)_2 \cdot 3H_2O$ , ein gelber krystallinischer, in heißem Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher am Lichte rothbraun wird. Auch das *Zink-, Mangan- und Eisensalz* der *Dicarbonsäure* wurde dargestellt. *Methyloctylthiophen*,  $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C(C_8H_{17})-]$ , entsteht nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Octylbromid und Natrium auf  $\beta\beta$ -Jodthiotolen (Jodmethylthiophen). Es ist ein Oel, welches bei  $270$  bis  $275^\circ$  siedet und beim Abkühlen erstarrt. Da es mit Dioctyl verunreinigt war, wurde es in *Monobrommethyloctylthiophen*,  $C_4HS\equiv[-C_8H_{17}, -Br, -CH_3]$ , übergeführt — eine hellgelbe Flüssigkeit, welche in der Kälte zu Krystallen vom Schmelzpunkte  $20^\circ$  erstarrt — und daraus durch Natriumamalgam wieder abgeschieden. Das Methyloctylthiophen bildete dann eine klare Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmelzpunkte  $10^\circ$  erstarrte. Das aus Jodoctylthiophen, Methyljodid und Natrium dargestellte *Octylmethylthiophen*,  $S=[-C(C_8H_{17})=CH-CH=C(CH_3)-]$ , ist, ebenso wie die daraus erhaltene *Monobromverbindung*, mit dem Methyloctylthiophen und dem Monobrommethyloctylthiophen vollständig identisch.

Nach L. E. Levi<sup>1)</sup> erhält man einen dem Triphenylmethan entsprechenden Körper der Thiophenreihe, das *Diphenylthiénylmethan*, auf folgende Weise. Phosphorpentoxyd wird mit einem Gemenge von 10 g *Benzhydrol* und 5 g Thiophen vermischt und das Ganze 24 Stunden lang unter Luftabschluß stehen gelassen<sup>2)</sup>. Die Synthese geht schon in der Kälte vor sich; die Masse erwärmt sich stark und wird dunkelbraun. Darauf wird durch Waschen mit Wasser Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure entfernt, das zurückbleibende braune Oel mit Aether ausgezogen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers durch wiederholtes Fractioniren das *Diphenylthiénylmethan*,  $\text{CH}\equiv[(\text{C}_6\text{H}_5)_2, -\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$ , als ein zwischen 330 und 340° siedendes Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt, gewonnen. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen weißen Blättchen vom Schmelzpunkte 63°, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in reinem Benzol läßt sich eine Molekular-Verbindung von *Diphenylthiénylmethan* mit *Benzol*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ , in derben, bei 48° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Verbindung verliert ihr Krystallbenzol bei längerem Stehen. — Versuche zur Gewinnung von *Oxy*-, *Nitro*- und *Amidoderivaten* des Diphenylthiénylmethans blieben erfolglos.

Die von A. Biedermann ausgeführte Synthese des *Oxythionaphtens* (siehe das folgende Referat) wurde von V. Meyer<sup>3)</sup> kurz mitgetheilt. — A. Biedermann<sup>4)</sup> hat das *Thiophenol* und das  $\alpha$ -*Naphtol* der *Thiophenreihe* dargestellt. Thiophenmonosulfosäure<sup>5)</sup> wurde in Thiophensulfosäurechlorid<sup>6)</sup> und dieses durch Einwirkung von Wasser und Zinkstaub in  $\alpha$ -*Thiophenmonosulfinsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}(\text{SOOH})$ <sup>7)</sup>, resp. deren Zinksalz übergeführt. Das thiophensulfinsäure Zink wurde in kleinen Portionen in ein Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure eingetragen, darauf

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1623. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1874, 442. Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (Hemilian). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1432. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1615. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 914. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 915. — <sup>7)</sup> JB. f. 1884, 915; vgl. auch JB. f. 1876, 625; Schiller und Otto: Gewinnung der Benzolsulfinsäure.

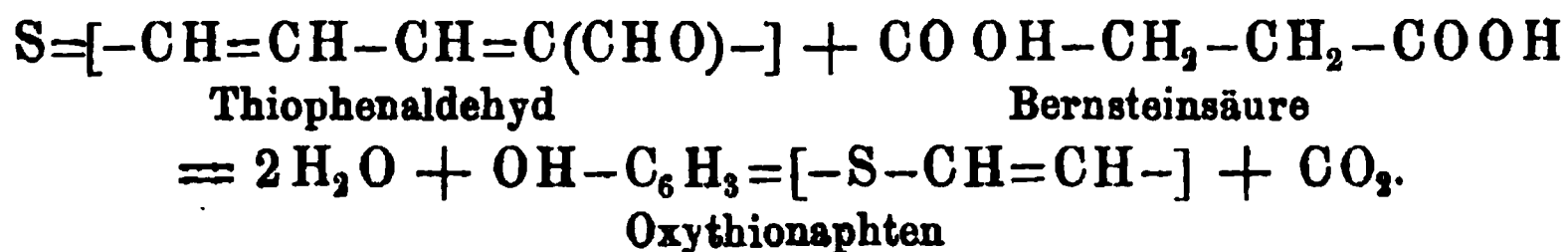
ein Ueberschuß von Zinkstaub hinzugesetzt und erwärmt. Dann wird durch Salzsäure das *Thiënylmercaptan* (*Thiënylsulfhydrat*),  $C_4H_3S-SH$ , abgeschieden, dasselbe im Wasserdampfstrom destillirt, dem Destillate durch Aether entzogen und schliesslich durch fractionirte Destillation der zuvor getrockneten ätherischen Lösung rein erhalten. Das *Thiënylsulfhydrat* ist ein schwach gelb gefärbtes, bei etwa  $166^\circ$  siedendes, sehr unangenehm riechendes Oel. Beim Stehen an der Luft verwandelt es sich in einen festen krystallinischen Körper (*Thiënyldisulfid*?); mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine prachtvoll violette Färbung. Essigsaures Blei, Eisenchlorid, salpetersaures Kobalt, schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Silber, schwefelsaures Kupfer und Platinchlorid erzeugen in einer alkoholischen Lösung von Thiënylsulfhydrat verschieden gefärbte Niederschläge. Mit Diazokörpern (*Diazobenzolchlorid*, *Diazobenzolsulfonsäure*) vereinigt sich das Thiënylmercaptan zu Azofarbstoffen, während der entsprechende Körper der Benzolreihe, das Phenylmercaptan, mit Diazoverbindungen nicht reagirt. — Das *Oxythionaphten* (das  $\alpha$ -*Naphtol* der *Thiophenreihe*) wurde — entsprechend der Synthese der Isophenylcrotonsäure <sup>1)</sup> aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium und deren Umwandlung in  $\alpha$ -Naphtol <sup>2)</sup> — durch Erhitzen eines Gemenges von *Thiophenaldehyd* <sup>3)</sup>, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf etwa  $135^\circ$  dargestellt. Die Reaktionsmasse wird in heisser Natronlauge gelöst, der unveränderte Thiophenaldehyd mit Aether aufgenommen, das Oxythionaphten aus der wässerigen Lösung durch Kohlensäure gefällt, in Aether gelöst, nach Entfernung des Aethers mit Wasserdampf überdestillirt, dem Destillate abermals durch Aether entzogen und aus demselben krystallisirt erhalten. Der Bildung des Oxythionaphtens geht diejenige der *Thiënylparaconsäure* und *Thiënylisocrotonsäure* voraus. Diese Säuren sind in der alkalischen Natronlösung, aus welcher das Oxythionaphten durch Kohlensäure gefällt worden ist, enthalten und konnten derselben

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 958. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 940; f. 1885, 1278. — <sup>3)</sup> Dieser JB.: Aldehyde; vgl. auch JB. f. 1885, 1634.



nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden; sie wurden jedoch nicht rein dargestellt, sondern durch weiteres Erhitzen in Oxythionaphten verwandelt. Die Bildung des Oxythionaphtens erfolgt nach der Gleichung:



Der Körper krystallisirt aus Alkohol und Aether und sublimirt in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 72°. In Wasser schwer löslich, löst er sich leicht in verdünnten Alkalien. Mit *Diazobenzolsulfosäure* giebt er in alkalischer Lösung eine intensiv orangerothe Färbung; mit *Diazobenzolchlorid* einen gelben krystallinischen Niederschlag. Chlorkalk erzeugt in einer wässrigen Lösung von Oxythionaphten eine erst grüne, dann violette Färbung; beim Erwärmen einer alkalischen Oxythionaphtenlösung mit Chloroform entsteht eine intensive blaugrüne Färbung (Lustgarten'sche Naphtolreaction<sup>1)</sup>). Mit concentrirter Schwefelsäure und Isatin giebt das Oxythionaphten eine violette Färbung (Indopheninreaction<sup>2)</sup>). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und Oxythionaphten tritt eine prächtige Blaufärbung ein. Nach allen seinen Reactionen gleicht das *Oxythionaphten* (das  $\alpha$ -Naphtol der Thiophenreihe) also durchaus dem gewöhnlichen  $\alpha$ -Naphtol.

K. Krekeler<sup>3)</sup> gelang es nach einem der Volhard-Erdmann'schen Thiophensynthese<sup>4)</sup> nachgebildeten Verfahren, aus der  $\alpha$ -*Methylglutarsäure* ein Monomethylderivat des Körpers  $\text{S} = [-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-]$ , des *Penthiothens* zu erhalten. Die hierzu nöthige  $\alpha$ -Methylglutarsäure wurde aus der  $\alpha$ -*Methyl- $\gamma$ -oxyglutarsäure*<sup>5)</sup> durch sechs- bis siebenstündiges Kochen mit

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1340. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3266. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1182. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1409 (Krekeler und Tollens,  $\gamma$ -*Methylhydroxyglutarsäure*); dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Block und Tollens); siehe auch die Beschreibung der von Krekeler zur Gewinnung dieser Säure benutzten Methode in dessen Originalabhandlung S. 3269.

dem doppelten Volumen destillirbarer Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor dargestellt. Die Temperatur der Flüssigkeit muß hierbei auf  $127^{\circ}$  gehalten werden. Dann wird die Jodwasserstoffsäure abdestillirt und die zurückbleibende, beim Erkalten krystallinisch erstarrende  $\alpha$ -Methylglutarsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt. Die Säure schmilzt dann bei  $78^{\circ}$ . — Je 5 g  $\alpha$ -methylglutarsaures Natrium, welches vorher bei  $160^{\circ}$  scharf getrocknet worden war, wurden sodann mit 10 g Dreifach-Chlorphosphor gemischt und möglichst langsam aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei sich unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff kleine Mengen eines unangenehm riechenden Oeles (aus 550 g Natriumsalz etwa 20 g Rohöl) gewinnen ließen. Das Oel wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht, von derselben abdestillirt, der Rest der übelriechenden Beimengungen durch Schütteln mit etwas ganz verdünnter Kaliumpermanganatlösung entfernt, das Oel wieder abdestillirt, getrocknet und über Natrium fractionirt, wobei der größte Theil des neuen Körpers zwischen  $130$  und  $140^{\circ}$  überging. Das so gewonnene  $\beta$ -Methylpenthiothien,  $S=[-CH=CH-CH_2-C(CH_3)=CH-]$ , ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkte  $134^{\circ}$ , welches ähnlich wie Xylol riecht und schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,9938 bei  $19^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Farbenreactionen des Methylpenthiothens sind denen des Thiophens ähnlich, jedoch schwieriger zu erhalten. Setzt man eine eisessigsäure Isatinlösung zu einer gleichen Lösung von Methylpenthiothien und giebt dann unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine stark dunkelgrüne Färbung, welche nach einigen Stunden — unter Zersetzung des zuerst gebildeten Farbstoffes — in eine schmutzviolette übergeht. Bei Anstellung der Laubenheimer'schen Reaction <sup>1)</sup> erhält man eine dunkelviolette Färbung; der entstandene Farbstoff ist in Aether mit violettrother Farbe löslich. Auch in seinem sonstigen Verhalten entspricht das Methylpen-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1875, 502.

thiophen den Thiophenderivaten. So entsteht das *Methylacetopenthiänon*,  $\text{SC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)$ , schon in der Kälte durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium auf die Lösung des  $\beta$ -Methylpenthiothens in Petroleumäther. Dieses Keton ist ein wasserhelles, schweres Oel, welches wie Acetophenon riecht und bei 233 bis 235° siedet. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Peter<sup>1)</sup> in das *Ketoxim*,  $\text{SC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3, \text{CNOHCH}_3)$ , übergeführt, welches sich durch Zersetzung seines schön krystallisirenden salzsauren Salzes mittelst Sodalösung reinigen liefs. Das Ketoxim scheidet sich aus verdünntem heifsem Alkohol in schönen weifsen, matt glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 68° ab. — Oxydationsmittel wirken auf  $\beta$ -Methylpenthiothien anders ein, wie auf die Thiophenderivate. Schon durch 0,3procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung wird das  $\beta$ -*Methylpenthiothien* vollständig unter Bildung reichlicher Mengen Essigsäure und Oxalsäure zerstört. Leitet man einen mit Methylpenthiothien gesättigten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure<sup>2)</sup>, so entsteht ein *Nitrokörper*, dessen Gegenwart sich dadurch erkennen läfst, dafs nach der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf die alkoholische Lösung dieser Nitroverbindung mit einem Tropfen Kalilauge eine prachtvolle violettrothe Färbung giebt<sup>3)</sup>. Der Nitrokörper — ein flüchtiges Oel — wurde nicht rein dargestellt. Durch Bromwasser läfst sich das Methylpenthiothien bromiren.

W. Mansfeld<sup>4)</sup> hat Versuche zur Bildung sogenannter „geschlossener Moleküle“ angestellt. Der Bildung von *Diäthylendisulfid*, welchem nach Husemann<sup>5)</sup> die Formel  $\text{S}=[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$  zukommt, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung, geht die Entstehung eines Zwischenproductes voraus, welches nicht, wie Husemann annimmt, die einfache Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ , sondern nach allen seinen Eigenschaften die Formel des *Triäthylentrisulfids*,  $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{S}_3$  oder

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1053. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 919 (Meyer und Stadler). — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 920; f. 1885, 1197. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 696. — <sup>5)</sup> JB. f. 1862, 430.

$S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]$ , haben muß. Diese Verbindung, ein weißer, amorpher Körper vom Schmelzpunkte  $145^\circ$ , welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, enthält also eine geschlossene Atomkette von neun Gliedern. — Kocht man *Trimethylenbromid* mit Schwefelnatrium in wässriger Lösung, so bildet sich ein *Trisulfid*,  $(C_3H_6)_3S_3$  oder  $S=[-CH_2-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_2-]$ , also eine aus zwölf Gliedern bestehende geschlossene Atomkette. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Triäthylentrisulfids ganz analog, indessen ist dieselbe sehr veränderlich und zerfällt bald in schwefelärmere, amorphe, weiße Massen. — *Diäthylendisulfid* wird am zweckmäßigsten dargestellt, indem man Triäthylentrisulfid mit Phenol mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird das Phenol durch Natronlauge entfernt, das sich theils krystallinisch, theils als Oel abscheidende Diäthylendisulfid vollends von anhaftendem Phenol befreit, getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Das Diäthylendisulfid läßt sich weder chloriren noch acetyliren, bildet jedoch mit Jodalkylen zwei Reihen von Additionsproducten. Das *Monojodäthyladditionsproduct*,  $C_4H_8S_2 \cdot C_2H_5J$ , ist ein Syrup, welcher theilweise zu ziemlich derben Krystallen erstarrt und durch feuchtes Chlorsilber in die ebenfalls krystallisirende *Chlorverbindung* übergeführt werden kann, deren *Quecksilberdoppelsalze* die Formel  $C_4H_8S_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot (HgCl_2)_2$  zukommt. Das *Dijodäthyladditionsproduct* krystallisirt weniger schön, wie die Monojodverbindung. Das *Monojodmethyladditionsproduct*,  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3J$ , bildet schöne Krystalle, deren von Rinne vorgenommene krystallographische Untersuchung Folgendes ergab. Krystallsystem: rhombisch. Beobachtete Formen:  $\infty P (110)$ ;  $0 P (001)$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\infty P 110$ . Gemessen:  $\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 96^\circ 9'$ ;  $\infty P (110) : 0 P (001) = 90^\circ 0'$ . Axenverhältnisse:  $\bar{a} : \bar{b} = 0,8980 : 1$ . — Das *Dijodmethyladditionsproduct*,  $C_4H_8S_2 \cdot (CH_3J)_2$ , krystallisirt in derben, gut ausgeprägten Nadeln.

Derselbe<sup>1)</sup> beschrieb weitere Verbindungen und Umwand-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2658.

lungsproducte des *Diäthylendisulfids*. Aus dem *Monojodmethyladditionsproducte*,  $S=[-CH_2-CH_2-S(JCH_3)-CH_2-CH_2-]$  (Schmelzpunkt  $175^\circ$ ), läßt sich durch Chlorsilber das krystallinische *Monochlormethyladditionsproduct*,  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3Cl$  (Schmelzpunkt  $225^\circ$ ), erhalten. Die Chloride des Platins, Quecksilbers und Goldes fallen aus der wässerigen Lösung des *Diäthylendisulfid-Methylchlorids* gut krystallisirende *Doppelverbindungen*. Durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf die Lösung des *Diäthylendisulfid-Methyljodids* entsteht die freie *Base*,  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$ , welche nur in verdünnter Lösung beständig ist, in wässriger Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und Metallhydroxyde aus ihren Lösungen fällt. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze der Base sind krystallinisch, aber hygroskopisch. Luftbeständig ist das *pikrinsaure Salz*,  $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$ , welches aus einer concentrirten Lösung des Jodids,  $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3$ , durch pikrinsaures Ammonium in feinen, goldgelben Nadeln gefällt wird, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei  $192$  bis  $193^\circ$  schmilzt. — Auch das aus dem *Dijodmethyladditionsproduct*,  $C_2H_4=[-S(JCH_3)-, -S(JCH_3)-]=C_2H_4$  (Schmelzpunkt  $207$  bis  $208^\circ$ ), erhaltene *Chlorid* bildet analoge Doppelverbindungen, wie das *Monojodmethyladditionsproduct*. Dem *Platinsalz* kommt die Formel  $C_4H_8S_2(CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$  zu, das *pikrinsaure Salz* schmilzt bei  $182$  bis  $183^\circ$ . Bei der Darstellung des *Dijodmethyladditionsproductes* entstand als Nebenproduct stets ein in heißem Wasser unlöslicher Körper, welcher aus Alkohol in violettrothen Blättchen krystallisirte und der Analyse nach ein *Perjodid* des *Diäthylendisulfid-Methyljodids*,  $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3 \cdot J_2$ , war <sup>1)</sup>. Dieses *Perjodid* zersetzt sich beim Erhitzen; es schmilzt bei  $92$  bis  $93^\circ$ . Dasselbe wurde von Rinne krystallographisch untersucht. Krystallsystem monoklin; Axenverhältniß:  $a : \bar{b} : c = 0,89062 : 1 : 0,66743$ ;  $\beta = 68^\circ 57' 7''$ . — Beobachtete Formen:  $\infty P (110)$ ;  $0 P (001)$ ;  $P (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ;  $\infty P \infty (010)$ . — Gemessen (vorn):  $\infty P (110) : \infty P (110) = 100^\circ 32'$ ;  $\infty P (110) : 0 P (001) = 106^\circ 2'$ ;  $P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : 0 P (001) = 127^\circ 58'$ ;  $P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : \infty P (110) = 126^\circ 12'$ ;  $\infty P (110)$

<sup>1)</sup> Vgl. O. Masson, dieser JB. S. 1205.

:  $\infty P_{\infty}$  (010) =  $129^{\circ} 44'$ . — Erhitzt man die wässrige Lösung der Base,  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$ , oder leitet man in dieselbe Wasserdämpfe ein, so geht mit den letzteren ein Oel über, welches mit Aether aufgenommen werden kann. Der Aetherauszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und das zurückbleibende, unangenehm riechende Oel durch fractionirte Destillation gereinigt. Es siedet bei  $195$  bis  $196^{\circ}$  und hat die Formel  $C_5H_{10}S_2$ , ist also durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus der Base  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$  entstanden. Das Oel reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist  $1,037$  bei  $22^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Brom wirkt auf die ätherische Lösung des Oeles unter Bildung eines Additionsproductes ein, welches durch Erhitzen zersetzt wird. Vermischt man alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid und des Oeles, so entsteht eine weiße, krystallinische Fällung. Beim Erhitzen des Oeles mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur entsteht ein *Dijodmethyladditionsproduct*,  $C_5H_{10}S_2 \cdot (JCH_3)_2$ , welches sich aus dem wässrigen Auszuge des vom überschüssigen Methyljodid befreiten Reactionsproductes beim Verdunsten der Flüssigkeit in gut ausgebildeten Krystallen ausschied. Versuche zur Ermittlung der Constitution des Oeles  $C_5H_{10}S_2$  sind noch nicht zum endgültigen Abschlusse gelangt. Nach den bisher erzielten Resultaten hat die Formel  $S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-]$  am meisten Wahrscheinlichkeit für sich. — Auch die Additionsverbindungen des Diäthylendisulfids mit Benzylbromid und Benzyljodid<sup>1)</sup> wurden dargestellt. Zur Gewinnung des *Diäthylendisulfid-Benzylbromids*,  $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7Br$ , erhitzt man Diäthylendisulfid (1 Mol.) und Benzylbromid (1 Mol.) im Oelbade auf  $150^{\circ}$ . Der neu gebildete Körper setzt sich dann an den kälteren Stellen des Gefäßes krystallinisch an, wird mit Aether ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Die krystallographische Untersuchung des Benzylbromidadditions-

<sup>1)</sup> In der Originalabhandlung fehlt bei den betreffenden Formeln Br resp. J.

productes wurde von Rinne ausgeführt und ergab Folgendes: Krystallsystem rhombisch. Axenverhältniß:  $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0,70804 : 1 : ?$ . — Beobachtete Formen:  $\infty P$  (110),  $\infty P\infty$  (010),  $0 P$  (001). — Fundamentalwinkel:  $\infty P$  (110) :  $\infty P\infty$  (010) =  $125^\circ 18'$ . Weiter wurden gemessen:  $\infty P$  (110) :  $\infty P$  (110) =  $109^\circ 13'$  bis  $26'$ ;  $\infty P$  (110) :  $0 P$  =  $89^\circ 59' 59''$  bis  $90^\circ 3'$ ;  $\infty P\infty$  (010) :  $0 P$  (001) =  $90^\circ 8'$ . Die Krystalle sind spröde; spaltbar nach  $\infty P\infty$  (010) und  $0 P$  (001). — Der makrodiagonale Hauptschnitt ist optische Axenebene, Axe  $b$  die erste, Axe  $c$  die zweite Mittellinie. Der Axenwinkel in Oel um die erste Mittellinie ist gleich  $89^\circ 2'$  für Natrium-Licht; der Axenwinkel um die zweite Mittellinie gleich  $133^\circ 40'$  für Natrium-Licht. Der mittlere Brechungs-exponent  $\beta$  der Krystalle berechnet sich zu 1,7022 für Natrium-Licht. Der Körper löst sich schwer in Alkohol und Wasser; er schmilzt bei  $146^\circ$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Brom und Schwefelwasserstoff. — Benzyljodid wirkt auf Diäthylendisulfid schon beim Erhitzen beider Körper im Wasserbade unter Bildung von *Diäthylendisulfid-Benzyljodid*,  $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7J$ , ein, welches aus wässriger Lösung in schwach gelblichen Nadeln krystallisirt. Dieselben sind löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und zersetzen sich beim Erhitzen auf  $145^\circ$ . — Aus dem vorstehend beschriebenen Bromid oder Jodid kann durch Behandeln mit feuchtem Chlorsilber das *Diäthylendisulfid-Benzylchlorid*,  $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7Cl$ , gewonnen werden. Der Körper krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, er verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Bromid und Jodid; sein Schmelzpunkt liegt bei  $143^\circ$ . Aus dem Chlorid lassen sich Doppelsalze, sowie das schwefelsaure und salpetersaure Salz der Benzylbase erhalten, Verbindungen, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen der Methylbase gleichen. Das *pikrinsaure Salz*,  $C_{17}H_{17}S_2O_7N_3$ , aus dem Jodid,  $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7J$ , und pikrinsaurem Ammonium gewonnen, krystallisirt in goldgelben, bei  $111$  bis  $112^\circ$  schmelzenden Nadeln. — Aetzkali wirkt auf die concentrirte, wässrige Lösung des *Bromids*,  $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7Br$ , (S. 1200) unter Bildung einer schweren, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtigen Verbindung ein, welche in Aether



löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt dieselbe als ein neutral reagirendes, unangenehm riechendes Oel von der Formel  $C_{11}H_{14}S_2$ , welches sich beim Destilliren zersetzt, sonst aber dem schon erwähnten Methylkörper  $C_5H_{10}S_2$  <sup>1)</sup> gleich.

V. Meyer <sup>2)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über „*Thiodiglycolverbindungen*“ <sup>3)</sup>. Durch Einwirkung einer concentrirten, wässerigen Lösung von Schwefelkalium auf Aethylenchlorhydrin, Eindampfen der Mischung und wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol (zur Trennung vom Chlorkalium) entsteht das *Thiodiglycol*,  $S=(CH_2-CH_2OH)_2$  <sup>4)</sup>, ein fast geruchloser Syrup. Dasselbe wird vorsichtig mit Phosphortrichlorid gemengt, die Mischung in Eis gegossen und das sich abscheidende schwere Oel durch Waschen mit Wasser und Alkalien sowie danach durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Man erhält so das *Thiodiglycolchlorid*,  $S=(CH_2-CH_2Cl)_2$ , ein Oel, welches schwerer wie Wasser ist, sich in demselben nicht löst und einen schwach süßlichen Geruch besitzt. In Eiswasser gestellt, erstarrt das Oel zu zolllangen Prismen. Dasselbe siedet unter geringer Zersetzung bei  $217^\circ$ . Auffallend ist, daß das Thiodiglycolchlorid äußerst giftige Eigenschaften besitzt. Kleinere Versuchsthiere wurden durch Einathmen von Luft, welche Dämpfe von Thiodiglycolchlorid enthielt, oder durch subcutane Einführung einiger Tropfen des Chlorids getödtet, indem starke Augenentzündung und schließlic Pnemonie eintrat. Dagegen sind *Diäthylendisulfid* <sup>5)</sup> und Thiodiglycol ungiftig. — Im Anschlusse hieran theilte Derselbe noch Einiges über die Schwefelverbindungen des Aethylens mit. Ausser dem von Husemann <sup>6)</sup> und Mansfeld <sup>7)</sup> dargestellten *Polymeren* des *Diäthylendisulfids*, welches sich durch Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid selbst überführen läßt, kann man durch längeres Kochen von Aethylenbromid mit concentrirter wässeriger Schwefelkaliumlösung ein *zweites Polymeres* des *Diäthylendisulfids* erhalten, welches zwar auch, wie

<sup>1)</sup> Siehe diesen JB. S. 1200. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3259. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB. S. 1179 f. (V. Meyer). — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1862, 427 (Carius, Diäthylenmonosulfhydrat). — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 1198. — <sup>6)</sup> JB. f. 1862, 490 f. — <sup>7)</sup> Dieser JB. S. 1197 f.

das erste, ein weißes, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ist, sich aber weder durch Kochen mit Phenol, noch auf irgend eine andere Art in Diäthylendisulfid überführen läßt. Es wird daher als das „nicht spaltbare“ Polymere bezeichnet. Dasselbe läßt sich auch erhalten, wenn man Thiodiglycolchlorid längere Zeit mit Schwefelkaliumlösung kocht. Ferner wird durch Einwirkung von Natriumäthylat und Aethylenbromid auf *Aethylenmercaptan* (*Dithioglycol*<sup>1)</sup>) sowohl das *Diäthylendisulfid* als auch das *spaltbare* Polymere desselben erhalten:  $C_2H_4=(SNa)_2 + C_2H_4Br_2 = 2NaBr + C_2H_4=S_2=C_2H_4$ , und zwar entsteht das Diäthylendisulfid, wenn man das Natriumsalz des Mercaptans mit dem 50fachen Gewichte Alkohol versetzt und das Aethylenbromid tropfenweise unter Abkühlung hinzusetzt, dagegen das spaltbare Polymere, wenn nur wenig Alkohol angewendet und das Aethylenbromid auf einmal ohne Abkühlung zugegeben wird. — *Aethylenmercaptan* erhält man am besten, wenn zu der alkoholischen Lösung des aus 45 g Aetznatron durch Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas gewonnenen Natriumsulfhydrats 50 g Aethylenbromid zugefügt werden. Nachdem die sofort eintretende stürmische Reaction beendet ist, wird noch kurze Zeit erhitzt, mit viel Wasser verdünnt und sogleich mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das *Aethylenmercaptan* (Siedepunkt 146°) als farbloses Oel (erhalten 60 Proc. der theoretischen Ausbeute). Als Nebenproducte bilden sich stets *Polythioäthylenglycole*, farblose Oele, welche sich in Aether, aber nicht in Alkohol und Wasser lösen. — Das von Mansfeld<sup>2)</sup> durch Kochen von *Diäthylendisulfid-Methyljodid* mit Silberoxyd<sup>3)</sup> gewonnene Oel,  $C_5H_{10}S_2$ , kann man auch durch Kochen des Sulfinjodürs mit Natronlauge erhalten. Ebenso läßt sich aus dem *Diäthylendisulfid-Aethyljodid*<sup>4)</sup> ein dem vorigen analoges, bei 210 bis 212° siedendes, wasserhelles Oel (von der Formel  $C_6H_{12}S_2$ ) gewinnen. — Um zu prüfen, ob dem Oele  $C_5H_{10}S_2$  die Constitutionsformel  $S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-]$ <sup>5)</sup> zukomme,

<sup>1)</sup> JB. f. 1862, 424 (Werner). — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1200. — <sup>3)</sup> Bezw. aus der Base  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$ . — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1198. — <sup>5)</sup> Siehe diesen JB. S. 1200.

wurde versucht, einen Körper dieser Constitution durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thioglycolnatrium zu erhalten. Es entstand jedoch nur ein nicht spaltbares *Polymeres*, aus welchem durch Erhitzen mit Phenol kein flüchtiger Körper erhalten werden konnte. Dieses Polymere war ein schneeweisses, in Alkohol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver. Auf weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Oeles  $C_6H_{12}S_2$  (siehe oben) sei verwiesen. Dieses Oel hat grosse Aehnlichkeit mit dem *Thioglycol-Diäthyläther*, jedoch ist sein specifisches Gewicht höher (1,01921 gegen 0,98705).

O. Masson <sup>1)</sup> untersuchte sehr eingehend die *Diäthylensulfidmethylsulfinsalze* <sup>2)</sup>. Zur Gewinnung von *Diäthylendisulfid* <sup>3)</sup> wird Aethylenbromid in Alkohol gelöst und mit concentrirter Schwefelkaliumlösung vermischt; die Reaction beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung. Das entstandene krystallisirte Diäthylendisulfid wird mit Wasserdampf übergetrieben; amorphes Diäthylendisulfid bleibt zurück. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 160° geht die amorphe Verbindung in die krystallisirte über. Von dem krystallisirten Diäthylendisulfid wurden derart 37 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. *Diäthylensulfidmethylsulfinjodid*,  $S=(C_2H_5)_2=S(CH_3J)$  <sup>4)</sup>, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylendisulfid; als Nebenproduct bildet sich ein *Trijodid*,  $C_5H_{11}S_2J_3$ , sowie ein brennbares Gas. Zweckmässig erhitzt man Methyljodid mit Diäthylendisulfid in zugeschmolzenen Röhren zwölf Stunden lang auf 70° und entzieht dem Reactionsproducte durch Behandlung mit heissem Wasser das Monojodid; das Trijodid bleibt ungelöst zurück. Beim Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich sodann das Diäthylensulfidmethylsulfinjodid in weissen, anscheinend cubischen Krystallen aus, welche sich leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Bei wenig über 100° sublimirt die Verbin-

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 233. — <sup>2)</sup> Vgl. diesen JB. S. 1199 (Mansfeld, Derivate des Diäthylendisulfids). — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld). — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld).

dung ohne zu schmelzen, wobei vollständige Zersetzung eintritt. Das *Diäthylensulfidmethylsulfintrijodid*,  $S=(C_2H_5)_2=SCH_3J \cdot J_2$  <sup>1)</sup>, bildet sich sowohl als Nebenproduct bei der Darstellung des Monojodids als auch beim Zusammenbringen des Monojodids mit Jod. Dasselbe bildet dünne, glänzende, rothe Blättchen, ist unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und schmilzt bei etwa 89°. — Das *salpetersaure Salz*,  $C_5H_{11}S_2-NO_3$ , erhalten aus salpetersaurem Silber und dem Monojodid, scheidet sich beim Erkalten seiner heissen, alkoholischen Lösung in dünnen Platten oder beim langsamen Verdunsten derselben in grossen, anscheinend rhombischen Krystallen aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172° und verbindet sich mit salpetersaurem Silber zu kleinen, farblosen Krystallen eines *Silbersalzes*,  $C_5H_{11}S_2-NO_3 \cdot AgNO_3$ . — Das *schwefelsaure Salz*,  $[(C_5H_{11}S_2)_2SO_4]_2 \cdot 7H_2O$ , bildet sich, wenn man Lösungen von Monojodid und schwefelsaurem Silber vermischt, das Filtrat eindampft, den syrupösen Rückstand in Alkohol löst und die alkoholische Lösung entweder mit Aether fällt oder im Vacuum auskrystallisiren läßt. Es scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen, zerfließlichen Prismen, aus alkoholischer in kleinen Nadeln ab. Bei 127° schmilzt es, indem es sich in Wasser, Diäthylendisulfid und andere flüchtige Substanzen zersetzt. — Das *Chlorid*,  $C_5H_{11}S_2Cl$  <sup>2)</sup>, kann aus dem schwefelsauren Salze erhalten werden, wenn man letzteres vorsichtig mit Chlorbaryum zersetzt und das Filtrat eindampft. Beim langsamen Verdunsten ihrer kalten wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in grossen durchscheinenden Tafeln aus. Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und nicht zerfließlich. Mit Metallsalzen (Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid) bildet es gut charakterisirte Verbindungen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das *Diäthylensulfidmethylsulfinchlorid* zu vier verschiedenen Salzen. Das *Platin-salz*,  $2C_5H_{11}S_2Cl \cdot PtCl_4$ , wird durch Platinchlorid aus der kalten,

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1169 f. (Dobbin und Masson). Dasselbe Trijodid hat auch Mansfeld (dieser JB. S. 1199) erhalten; dasselbe schmilzt nach Ihm bei 92 bis 93°. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1199 (Mansfeld).

concentrirten Lösung des Sulfinchlorids als ein schweres, orangefarbenes, krystallinisches Pulver gefällt. Kocht man dieses Platinsalz mit Wasser, so giebt es Salzsäure ab und verwandelt sich in ein zweites *Platinsalz*,  $C_{10}H_{21}S_4Pt_2Cl_2$ , ein gelbes, amorphes Pulver. Das dritte *Platinsalz*,  $4C_3H_{11}S_2Cl \cdot 3PtCl_4$ , scheidet sich aus, wenn eine heisse, wässrige Lösung des Sulfinchlorids mit heisser Platinchloridlösung fractionirt gefällt wird; kocht man das orangefarbene Filtrat der letzten Fällung, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus dem vierten *Platinsalz*,  $C_3H_{11}S_2Cl \cdot PtCl_4$ , besteht. Die beiden letzten Salze sind ebenfalls unlösliche, amorphe, gelbe Pulver. — Das *Goldsalz*,  $C_3H_{11}S_2Cl \cdot AuCl_3$ , ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Golde zersetzt wird. — Das *Quecksilbersalz*,  $C_3H_{11}S_2Cl \cdot HgCl_2$ , ist ein weißer, krystallinischer Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dasselbe in Nadeln, welche mit dünnen Platten gemischt sind. Das *Hydroxyd*,  $C_3H_{11}S_2OH$  <sup>1)</sup>, konnte nicht isolirt werden; eine wässrige Lösung desselben entsteht, wenn eine kalte und sehr verdünnte Lösung des Sulfinjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt wird. Diese Lösung reagirt alkalisch, wirkt auf die Salze der Schwermetalle wie ein Alkali und wird beim Kochen unter Bildung eines unlöslichen, weissen, flockigen Körpers und einer flüchtigen, unangenehm riechenden Schwefelverbindung zersetzt. Letztere liess sich isoliren, als eine Lösung des Hydroxyds durch Zersetzen des oben erwähnten schwefelsauren Salzes mit Baryumhydroxyd dargestellt und sodann destillirt wurde. Es ging mit den Wasserdämpfen ein *Oel* über, während im Kolben ein weißer, flockiger, amorpher Körper zurückblieb. Dem *Oele* kommt die Formel  $C_{12}H_{24}S_3$  zu, dasselbe ist eine bewegliche, stark lichtbrechende, farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reaction, welche mit Wasser nicht mischbar ist, sich aber in Alkohol und Aether

---

<sup>1)</sup> Siehe diesen JB. S. 1199. Dieses Hydroxyd ist identisch mit der dort von Mansfeld erwähnten Base  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$ .

löst. Sein specifisches Gewicht ist 1,044 bei 16°<sup>1)</sup>. — Die Salze des *Diäthylensulfidmethylsulfins* werden durch Einwirkung der Alkalien zersetzt, indem sich ebenfalls das Oel,  $C_{12}H_{24}S_3$ , bildet; die Salze des Trimethylsulfins dagegen werden durch Alkalien nicht angegriffen.

Derselbe<sup>2)</sup> unterzog die Arbeiten von Dehn<sup>3)</sup> über die Einwirkung von *Aethylenbromür* auf *Aethylsulfid* einer Nachprüfung. Erhitzt man diese beiden Körper mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren, so verläuft der Proceß der Hauptsache nach gemäß der Gleichung: 1)  $2 C_2H_4Br_2 + 2 (C_2H_5)_2S = (C_2H_4)_2S_2 + 4 C_2H_5Br$ . Sodann entsteht durch Einwirkung des Aethylbromids auf Aethylsulfid das *Triäthylsulfimbromid*<sup>4)</sup>: 2)  $C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SBr$ . Außerdem aber sollen sich in kleineren Mengen die Bromide zweier anderer Sulfinbasen bilden, nach den Gleichungen: 3)  $C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_2S = (C_2H_4)(C_2H_5)_2SBr_2$  und 4)  $C_2H_4Br_2 + C_2H_4S = (C_2H_4)_2SBr_2$ . Die beiden letzten Umsetzungen gehen aber, wie Masson sowohl aus Dehn's Analysen, wie auch aus eigenen Versuchen schließt, nicht vor sich, sondern es sind die Gleichungen 3) und 4) durch die folgenden: 3)  $C_2H_5Br + (C_2H_4)_2S_2 = (C_2H_4)_2S_2(C_2H_5)Br$  und 4)  $C_2H_4Br_2 + 2 (C_2H_4)_2S_2 = [(C_2H_4)_2S_2]_2(C_2H_4)Br_2$  zu ersetzen. Die Reactionsproducte sind also: *Diäthylensulfidäthylsulfimbromid* und *Diäthylensulfidäthylendisulfimbromid*<sup>5)</sup>.

R. Otto und A. Rössing<sup>6)</sup> beobachteten, daß *Triäthylsulfimbromid*<sup>7)</sup> allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Aethylbromid und Aethylsulfid entsteht, wenn beide Componenten zusammen in einem gut schließenden Gefäße längere Zeit auf einander einwirken. Der Körper bildete farblose, glänzende

<sup>1)</sup> Dieses von Masson erhaltene Oel,  $C_{12}H_{24}S_3$ , ist identisch mit dem von Mansfeld (dieser JB. S. 1200) dargestellten Oele  $C_6H_{10}S_2$ . Die Masson'sche Verbindung war jedenfalls nicht vollständig rein. (W. S.) — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 249. — <sup>3)</sup> JB. f. 1865, 479; f. 1869, 353. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1865, 478; f. 1885, 1169, Dobbin und Masson (Trimethylsulfinjodid u. s. w.). — <sup>5)</sup> Die Benennung letzterer Verbindung läßt jedoch nicht erkennen, daß der Körper die Atomgruppe  $(C_2H_4)_2S$  zweimal enthält. (W. S.) — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 1839. — <sup>7)</sup> JB. f. 1865, 476, 481.

Krystalle des rhombischen Systems, welche an der Luft zerfließen und in Wasser leicht löslich, in Aether und Benzol fast unlöslich waren.

G. Bertoni<sup>1)</sup> stellte weitere *Salpetrigsäure-Aether* durch doppelte Umsetzung<sup>2)</sup> dar. Der Nitrosoäther des *Dimethyläthylcarbinols* (des *tertiären Amylalkohols*, *Salpetrigsäure-Dimethyläthylcarbinoläther*),  $(\text{CH}_3)_2=\text{CONO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Dimethyläthylcarbinol auf reines trockenes Glycerintrinitrit bei gewöhnlicher Temperatur. In die Mischung werden kleine Eisstückchen eingetragen, der sich abscheidende Nitrosoäther von der unteren, wässerigen, glycerinhaltigen Schicht getrennt, erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem, salpetersaurem Kalk getrocknet und rectificirt (Ausbeute 46 Proc. der theoretischen Menge). Beim Zusammenbringen der Verbindung mit Methylalkohol entweicht unter lebhafter Reaction Methylnitrit, während der tertiäre Amylalkohol zurückgebildet wird. Das *Dimethyläthylcarbinolnitrit* ist eine bewegliche, schwach ambraartig gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche, eingeathmet, *nicht* wie das gewöhnliche in der Pharmacie angewandte Amylnitrit wirkt. In Wasser und Glycerin wenig löslich, wird es von Dimethyläthylcarbinol und anderen Alkoholen leicht aufgenommen. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist es leicht löslich, ebenso in kalter Eisessigsäure; beim Erhitzen letzterer Lösung tritt rasch Zersetzung ein. Durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff wird es reducirt, durch Alkalien unter Bildung von Alkalinitriten zersetzt. Es siedet bei 92 bis 93° und hat bei 0° das specif. Gewicht 0,9033. — Der *Nitrosoäther* des  $\alpha$ -*Propylenglycols*,  $\text{CH}_2\text{ONO}-\text{CHONO}-\text{CH}_3$ , läßt sich nicht entsprechend der vorigen Verbindung darstellen, da er sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen, sowie auch durch Wasser zersetzt wird und auch in Glycerin leicht löslich ist. Man mischt daher zweckmässig Glycerintrinitrit, welches zuvor durch einen Strom trockener

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. (4) 4, 273. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 646; f. 1883, 853; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 bis 1158; dieser JB. S. 1161 f.



Kohlensäure von salpetrigsauren Dämpfen befreit worden ist, mit einem Ueberschusse von  $\alpha$ -Propylenglycol und erhitzt allmählich im Oelbade. Die von 106 bis 112° übergehende gelbe, bewegliche Flüssigkeit wird mit wasserfreiem Calciumnitrat behandelt und siedet dann fast unzersetzt bei 108 bis 110° (Ausbeute etwa 50 Proc. der theoretischen Menge). Der so erhaltene Nitrosoäther wird durch Methylalkohol lebhaft unter Entwicklung von Methylnitrit und Bildung von  $\alpha$ -Propylenglycol zersetzt; ähnlich wirken Aethyl- und Propylalkohol. Die Dämpfe der Verbindung wirken erstickend und sind gesundheitsschädlich. In Wasser ist der Nitrosoäther unlöslich, unter demselben kann er kurze Zeit unverändert aufbewahrt werden, in  $\alpha$ -Propylenglycol, Glycerin, Aether, Chloroform u. s. w. löst er sich leicht. Im directen Sonnenlichte zersetzt er sich heftig unter Explosion und bedeutender Wärmeentwicklung, sein Siedepunkt liegt bei 108 bis 110°, sein specifisches Gewicht ist 1,144 bei 0°. — Um den *Nitrosoäther des Methylhexylcarbinols* (*secundäres Octylnitrit, Salpetrigsäure - Capryläther*),  $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHONO}-\text{CH}_3$  <sup>1)</sup>, zu gewinnen, mischt man Glycerintrinitrit (1 Mol.) mit Isooctylalkohol (3 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt die Mischung wiederholt mit Wasser, um das unzersetzte Glycerintrinitrit zu zerstören. Sobald keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen, wäscht man das Reactionsproduct zuerst mit schwacher Alkalilösung, dann mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe über wasserfreiem Calciumnitrat und rectificirt. Der *Salpetrigsäure-Methylhexylcarbinoläther* läßt sich so als eine bewegliche, dunkelgelbe Flüssigkeit gewinnen, welche bei 165 bis 166° siedet und deren spec. Gewicht 0,881 bei 0° ist. Die Ausbeute entspricht 42 Proc. vom Gewichte des angewandten Alkohols. Der Nitrosoäther ist unlöslich in Wasser, durch welches er nur langsam zersetzt wird, löslich in Methylhexylcarbinol und den anderen Alkoholen derselben Reihe, fast unlöslich in Glycerin, leicht löslich in Chloroform, Schwefel-

<sup>1)</sup> Der in der Originalarbeit angegebenen Constitutionsformel fehlt eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe. (W. S.)

kohlenstoff u. s. w. — Bertoni untersuchte ferner die *Nitrosoäther* des *Dimethyläthylcarbinols*, des  *$\alpha$ -Propylenglycols*, des *Allylalkohols*<sup>1)</sup> und des *Methylhexylcarbinols* in Bezug auf ihr physiologisches Verhalten. Die Wirkung der vier Nitrosoäther auf Frösche war schon bei Einfuhr von  $\frac{1}{10}$  ccm eine tödtliche und zwar wirkt der *Salpetrigsäure- $\alpha$ -Propylenäther* am schnellsten, der *Salpetrigsäure-Capryläther* am langsamsten.

P. Orloff (Orlow)<sup>2)</sup> theilte Seine<sup>3)</sup> Arbeit über die Darstellung des *Hexylglycerins* aus *Allyldimethylcarbinol* nunmehr ausführlich mit. *Hexylglycerinacetodibromhydrin* wurde durch Einwirkung von Brom auf die essigsäure Lösung des Essigäthers des Allyldimethylcarbinols dargestellt und sodann diese Verbindung mit essigsauerm Silber und wenig Essigsäureanhydrid zuerst auf dem Wasserbade, später auf dem Oelbade erwärmt. Aus dem in Aether löslichen Antheile des Reactionsproductes ließen sich jedoch durch Destillation unter vermindertem Drucke (16 mm) nur kleine Mengen des erwarteten *Hexylglycerintriacetins*, eine dicke, zwischen 160 und 180° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, erhalten; der weitaus grösste Theil des Rohproductes zersetzte sich unter Abspaltung von Essigsäure, indem sich wahrscheinlich das *Diacetin* eines *ungesättigten Hexylglycols* bildete. — Versuche, durch Kochen von Hexylglycerindibromhydrin mit Wasser oder durch Einwirkung von Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dibromhydrin zu dem Hexylglycerin zu gelangen, führten ebenfalls nicht zum Ziele. Im ersten Falle wurde der grösste Theil des Dibromhydrins verharzt, im zweiten nur eine äusserst geringe Menge des gesuchten Körpers erhalten. Ein besseres Ergebniss lieferte die Zersetzung des Dibromhydrins durch Baryumoxyd. Man verfährt dabei am besten nach folgender Methode. Je 10 g Allyldimethylcarbinol werden mit 1000 g Wasser vermischt, unter Kühlung etwa 16 g Brom eingetragen und so lange Aetzbaryt zugefügt, bis die alkalische Reaction nur noch langsam verschwindet, was nach Ver-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1157. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 351; Bull. soc. chim. [2] 45, 253 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1886, 543. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 938.

lauf eines Monats der Fall ist. Dann wird die Flüssigkeit eingedampft (besser der größte Theil des Wassers abdestillirt), das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure, diese wieder durch kohlenaures Blei entfernt und das zur Trockne verdampfte Reactionsproduct mit Weingeist ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende, dicke, braune Syrup enthält noch Bromblei und muß deshalb mit schwefelsaurem Silber behandelt werden. Das überschüssige Silbersulfat wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Barythydrat neutralisirt, eingedampft, nochmals mit Weingeist ausgezogen, dieser verdunstet, der Rückstand im Vacuum getrocknet und destillirt. Man erhält so das *Hexylglycerin* als eine farblose, dicke Flüssigkeit von süßlichem Geschmacke, welche sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst und unter 17 bis 18 mm Druck bei 164,5 bis 165,5°, unter 48 bis 50 mm Druck bei 190 bis 192° siedet. Das specifische Gewicht des Körpers ist 1,0936 bei 0° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Seiner Constitution nach ist das Hexylglycerin ein primär-secundär-tertiäres Glycerin,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv[-\text{OH},=(\text{CH}_2)_2]$  <sup>1)</sup>. Rauchende, bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Hexylglycerin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das abgeschiedene Jod wurde durch etwas gelben Phosphor entfernt, das Product mit Wasser versetzt und abdestillirt, das entstandene Jodid abgehoben und getrocknet. Ein Theil desselben ging zwischen 140 und 150° über. Das Jodid wurde mit alkoholischer Kalilauge behandelt und das Destillat mit Wasser vermischt, wonach sich ein *Kohlenwasserstoff* ausschied, welcher nach dem Trocknen durch Chlorcalcium über Natrium zwischen 64 und 67° destillirte. Möglicher Weise lag in dem Jodid das *tertiäre Hexyljodid* (Siedepunkt 142°) aus Dimethylpropylcarbinol, in dem Kohlenwasserstoffe das *Dimethyläthyläthylen* (Siedepunkt 65 bis 67°)

---

<sup>1)</sup> Das Hexylglycerin aus Butylallylmethylecarbinol von Markownikoff und Kablukoff (JB. f. 1880, 611; f. 1881, 514) siedet bei 181° unter 10mm Druck; das isomere Hexenylglycerin (Hexylenglycerin) von Lieben und Zeisel (JB. f. 1883, 959 f.) bei 170 bis 176° unter 53 mm Druck.

vor. Bei sorgfältiger Abkühlung entsteht aus molekularen Mengen von wässriger, unterchloriger Säure (durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd vertheilt ist, dargestellt) und Allyldimethylcarbinol das *Hexylglycerinmonochlorhydrin*, welches nach dem Eindampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure mit Aether aufgenommen werden kann. Nach dem Verdampfen des letzteren scheiden sich Krystalle von Quecksilberchlorid und das Chlorhydrin, eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche sich beim Stehen dunkel färbt, aus. Eine wässrige Lösung dieses (unreinen) Hexylglycerinmonochlorhydrins wurde mit Aetzkali im Ueberschusse versetzt, vom Quecksilberoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und das Wasser theilweise abdestillirt. Beim Eindampfen des Destillationsrückstandes schied sich eine dickflüssige, ölige Substanz aus, welche sich in Alkohol löste und nach Verflüchtigung desselben als dicker Syrup zurückblieb. Derselbe wurde zur weiteren Reinigung in Aether-Alkohol gelöst und von etwas Quecksilber durch Fällern mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung befreit. Nach dem Verdampfen des Weingeistes hinterblieb nunmehr reines *Hexylglycerin*, welches sich also auf diese Weise rasch und in guter Ausbeute erhalten läßt. — Alkoholisches Kali wirkt auf eine ätherische Lösung von Hexylglycerinmonochlorhydrin unter Bildung von *Glycid* ein, indem sich ein Molekül Chlorwasserstoff abspaltet. Das durch Einwirkung von Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und Wasser auf *Allyldimethylcarbinol* entstehende *Hexylglycerinmonojodhydrin*, eine dicke, bräunliche Flüssigkeit, konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden. Die Reindarstellung des *Hexylglycerinindichlorhydrins* aus Chlor und Allyldimethylcarbinol erwies sich als unausführbar.

Fr. Iwig und O. Hecht<sup>1)</sup> vervollständigten Ihre früheren<sup>2)</sup> Mittheilungen über die Producte der Oxydation des *Mannits* mit übermangansaurem Kalium. Einen bereits früher als Oxydationsproduct gefundenen Körper, welchen sie zuerst für eine Zuckerart gehalten hatten, erkannten Sie nunmehr als *Erythrit-*

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 468. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 515.

*säure*, da die aus Erythrit nach Lamparter<sup>1)</sup> dargestellte Erythritsäure mit demselben vollständig identisch war. Dem *neutralen erythritsauren Calcium* kommt die Formel  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu, das Wasser entweicht bei  $100^\circ$ ; das Salz löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol. *Neutrales erythritsaures Baryum*,  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , läßt sich leicht durch Behandeln von Erythritsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. *Basisches erythritsaures Baryum*,  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus der freien Säure und Baryumhydroxydlösung als voluminöser Niederschlag gewonnen, verliert sein Wasser bei  $130^\circ$ . Dem wasserfreien Salze dürfte die Formel  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}=[-\text{CO}-\text{O}-\text{Ba}-\text{O}-]$  zukommen. Das bei  $120^\circ$  getrocknete *basische erythritsaure Calcium* hat die Formel  $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_5$ . Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den früher<sup>2)</sup> angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure; die Spaltung des Mannitmoleküls zu Oxalsäure und Erythritsäure erfolgt zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome. Der größte Theil der entstandenen Erythritsäure unterliegt weiterer Umwandlung zu Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. Der Umstand, daß bei den Analysen der erythritsauren Salze verschiedener Darstellung stets zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, sowie das starke Reduktionsvermögen der Erythritsäure machen es wahrscheinlich, daß diese Säure mit einer *Aldehydsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CHO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ , identisch ist oder doch bedeutende Mengen derselben enthält. — F. W. Dafert<sup>3)</sup> bemerkte zu vorstehender Abhandlung von Iwig und Hecht, daß Dieselben bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium die von Ihm<sup>4)</sup> aufgefundene Lävulose deshalb nicht erhalten hätten, weil Sie unter anderen Mengenverhältnissen wie Dafert<sup>5)</sup> gearbeitet. Die von

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1865, 590 (Erythroglucinsäure). — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 515 (wegen der Mengenverhältnisse, welche im JB. nicht angegeben sind, muß die Originalabhandlung eingesehen werden). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 911. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 938 f. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 939; dort ist anstatt 40 g Mannit 400 g, anstatt 30 g Kaliumpermanganat 300 g zu lesen.

wurde versucht, einen Körper dieser Constitution durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thioglycolnatrium zu erhalten. Es entstand jedoch nur ein nicht spaltbares *Polymeres*, aus welchem durch Erhitzen mit Phenol kein flüchtiger Körper erhalten werden konnte. Dieses Polymere war ein schneeweisses, in Alkohol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver. Auf weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Oeles  $C_6H_{12}S_2$  (siehe oben) sei verwiesen. Dieses Oel hat grosse Aehnlichkeit mit dem *Thioglycol-Diäthyläther*, jedoch ist sein specifisches Gewicht höher (1,01921 gegen 0,98705).

O. Masson <sup>1)</sup> untersuchte sehr eingehend die *Diäthylensulfidmethylsulfinsalze* <sup>2)</sup>. Zur Gewinnung von *Diäthylendisulfid* <sup>3)</sup> wird Aethylenbromid in Alkohol gelöst und mit concentrirter Schwefelkaliumlösung vermischt; die Reaction beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung. Das entstandene krystallisirte Diäthylendisulfid wird mit Wasserdampf übergetrieben; amorphes Diäthylendisulfid bleibt zurück. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 160° geht die amorphe Verbindung in die krystallisirte über. Von dem krystallisirten Diäthylendisulfid wurden derart 37 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. *Diäthylensulfidmethylsulfinjodid*,  $S=(C_2H_5)_2=S(CH_3J)$  <sup>4)</sup>, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylendisulfid; als Nebenproduct bildet sich ein *Trijodid*,  $C_5H_{11}S_2J_3$ , sowie ein brennbares Gas. Zweckmässig erhitzt man Methyljodid mit Diäthylendisulfid in zugeschmolzenen Röhren zwölf Stunden lang auf 70° und entzieht dem Reactionsproducte durch Behandlung mit heissem Wasser das Monojodid; das Trijodid bleibt ungelöst zurück. Beim Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich sodann das Diäthylensulfidmethylsulfinjodid in weissen, anscheinend cubischen Krystallen aus, welche sich leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Bei wenig über 100° sublimirt die Verbin-

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 233. — <sup>2)</sup> Vgl. diesen JB. S. 1199 (Mansfeld, Derivate des Diäthylendisulfids). — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld). — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld).

ung ohne zu schmelzen, wobei vollständige Zersetzung eintritt. Das *Diäthylensulfidmethylsulfintrijodid*,  $S=(C_2H_5)_2SCH_3J \cdot J_2$  <sup>1)</sup>, bildet sich sowohl als Nebenproduct bei der Darstellung des Monojodids als auch beim Zusammenbringen des Monojodids mit Jod. Dasselbe bildet dünne, glänzende, rothe Blättchen, ist unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und schmilzt bei etwa 89°. — Das *salpetersaure Salz*,  $C_5H_{11}S_2 \cdot NO_3$ , erhalten aus salpetersaurem Silber und dem Monojodid, scheidet sich beim Erkalten seiner heissen, alkoholischen Lösung in dünnen Platten oder beim langsamen Verdunsten derselben in grossen, anscheinend rhombischen Krystallen aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172° und verbindet sich mit salpetersaurem Silber zu kleinen, farblosen Krystallen eines *Silbersalzes*,  $C_5H_{11}S_2 \cdot NO_3 \cdot AgNO_3$ . — Das *schwefelsaure Salz*,  $[(C_5H_{11}S_2)_2SO_4]_2 \cdot 7H_2O$ , bildet sich, wenn man Lösungen von Monojodid und schwefelsaurem Silber vermischt, das Filtrat eindampft, den syrupösen Rückstand in Alkohol löst und die alkoholische Lösung entweder mit Aether fällt oder im Vacuum auskrystallisiren läßt. Es scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen, zerfliesslichen Prismen, aus alkoholischer in kleinen Nadeln ab. Bei 127° schmilzt es, indem es sich in Wasser, Diäthylendisulfid und andere flüchtige Substanzen zersetzt. — Das *Chlorid*,  $C_5H_{11}S_2Cl$  <sup>2)</sup>, kann aus dem schwefelsauren Salze erhalten werden, wenn man letzteres vorsichtig mit Chlorbaryum zersetzt und das Filtrat eindampft. Beim langsamen Verdunsten ihrer kalten wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in grossen durchscheinenden Tafeln aus. Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und nicht zerfliesslich. Mit Metallsalzen (Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid) bildet es gut charakterisirte Verbindungen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das *Diäthylensulfidmethylsulfinchlorid* zu vier verschiedenen Salzen. Das *Platin-salz*,  $2C_5H_{11}S_2Cl \cdot PtCl_4$ , wird durch Platinchlorid aus der kalten,

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1169 f. (Dobbin und Masson). Dasselbe Trijodid hat auch Mansfeld (dieser JB. S. 1199) erhalten; dasselbe schmilzt nach Ihm bei 92 bis 93°. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1199 (Mansfeld).



ging im Verlaufe mehrerer Tage bereits in der Kälte vor sich und zeigte sich durch eine starke Verdickung der Flüssigkeit an. Schliesslich wurde der Inhalt des Kolbens umgerührt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und in kleinen Portionen in einen mit Wasser und Eis angefüllten Kolben eingetragen, wobei unter Gasentwicklung (Aethan) eine energische Zersetzung stattfand. Dann wurde das Zinkoxyd in Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit abdestillirt, das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel (105 g) getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge (36 g) ging von 170 bis 180° über; der Siedepunkt der reinen Verbindung liegt bei 179,5° (corr.). Das so gewonnene *Aethyldipropylcarbinol*,  $C(OH)(C_2H_5)(C_3H_7)_2$ , ist eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Das specifische Gewicht des Alkohols ist 0,83492 bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 140° erhitzt, geht das Carbinol in seinen Essigäther über. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Waschen mit Wasser und Sodalösung entfernt und durch darauf folgendes Fractioniren des getrockneten Reactionsproductes das *essigsäure Aethyldipropylcarbinol*,  $(C_2H_5)(C_3H_7)_2COCOCH_3$ , als eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 188 bis 192° erhalten, deren spec. Gewicht 0,8697 bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) ist. Zur Oxydation des Aethyldipropylcarbinols wurden 33 g Kaliumdichromat in 188 g Wasser gelöst, 47 g Schwefelsäure und 8 g Carbinol zugegeben. Nach 12- bis 15stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation vollendet. Ausser Kohlensäure, welche sich während des Erwärmens entwickelt hatte, liessen sich in dem Destillate des mit Wasser verdünnten Reactionsproductes *Butyron*, *Nonylen*, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nachweisen.

A. Gortaloff und A. Saytzeff<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Methyljodid (3 Mol.) und Zink auf Dipropylketon (*Butyron*)

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 202; Ber. (Ausz.) 1886, 60; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.).

(1 Mol.) und Zersetzen des krystallinischen Reactionsproductes durch Wasser das *Methyldipropylcarbinol*. Die Synthese wurde, wie vorstehend für das Aethyldipropylcarbinol beschrieben, vorgenommen, nur wurde die Mischung von Methyljodid, Butyron und Zink mit Wasser gekühlt. Das *Methyldipropylcarbinol*,  $C(OH)(CH_3)(C_3H_7)_2$ , ist eine ziemlich bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei  $161,5^\circ$  (corr.) siedet und sich leicht in Alkohol und Aether, aber fast gar nicht in Wasser löst. Das specifische Gewicht des Carbinols ist 0,82479 bei  $20^\circ$ , bezogen auf Wasser von  $20^\circ$ . Das *essigsäure Methyldipropylcarbinol*,  $(CH_3)(C_3H_7)_2CO(COCH_3)$ , durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf das Carbinol gewonnen, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem Geruche, welche bei  $174$  bis  $176^\circ$  siedet und bei  $20^\circ$  das spec. Gewicht 0,8588 (bezogen auf Wasser von  $20^\circ$ ) besitzt. Bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols mit dem Chromsäuregemisch ließen sich nachweisen: etwas *Butyron*, sowie *Kohlensäure* und *Buttersäure* in kleinerer, *Essigsäure* und *Propionsäure* in größerer Menge.

S. Barataeff und A. Saytzeff<sup>1)</sup> gewannen durch Einwirkung von Aethyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Diäthylketon* (1 Mol.) und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser, unter Einhaltung des für die Synthese des Methyldipropylcarbinols (siehe oben) angegebenen Verfahrens, das *Triäthylcarbinol*,  $(C_2H_5)_3C(OH)$ <sup>2)</sup>, eine durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherähnlichem Geruche, dem Siedepunkte  $141$  bis  $143^\circ$  und dem spec. Gewichte 0,84016 bei  $20^\circ$  (bezogen auf Wasser von  $20^\circ$ ). Das *essigsäure Triäthylcarbinol*,  $(C_2H_5)_3CO(COCH_3)$ , siedet bei  $160$  bis  $163^\circ$ . Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen aus dem Triäthylcarbinol: ein *Heptylen*,  $C_7H_{14}$ , *Diäthylketon*, *Kohlensäure*, *Propionsäure* und *Essigsäure*.

Anders verlief die von D. Ustinoff und A. Saytzeff<sup>3)</sup>

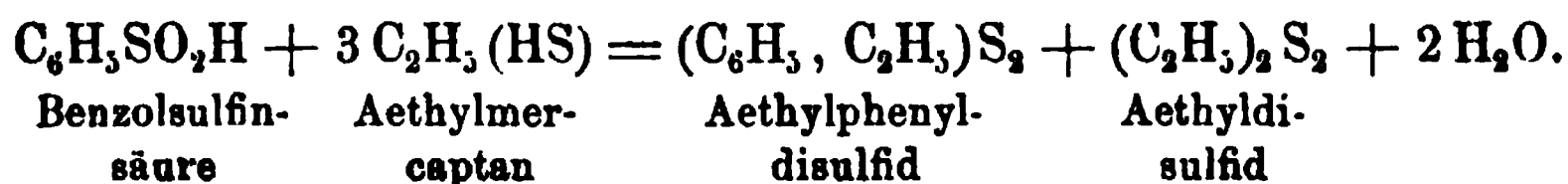
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 463; Ber. (Ausz.) 1886, 60; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 423. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 468; Ber. (Ausz.) 1886, 61; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.).

untersuchte Einwirkung von Propyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Dipropylketon* (1 Mol.). Unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Aethylenreihe spaltete sich aus dem Propyljodid Jodwasserstoff ab, durch welchen dann bei Gegenwart von Zink das Butyron zu einem secundären Alkohol, dem *Dipropylcarbinol*, reducirt wurde. Im Uebrigen liefs sich die Reaction in der Art ausführen, wie vorstehend (Seite 1215 f.) bei der Synthese des Aethyldipropylcarbinols angegeben. Das *Dipropylcarbinol*,  $(C_3H_7)_2CHOH$ , ist eine farblose Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruche und dem Siedepunkte 154 bis 155°, deren specifisches Gewicht bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) 0,82003 beträgt. Das *essigsäure Dipropylcarbinol*,  $(C_3H_7)_2CHO(COCH_3)$ , ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 170 bis 172° und dem spec. Gewichte 0,8601 bei 20° (bezogen auf Wasser von 20°). Zur Oxydation des Dipropylcarbinols wurden zuerst auf 8 g Carbinol 7 g Kaliumdichromat, 10 g Schwefelsäure und 90 g Wasser genommen. Das Oxydationsproduct war *Dipropylketon* (*Butyron*). Als dagegen auf 3 g Carbinol ein Ueberschufs des Chromsäuregemisches (nämlich 10,5 g Kaliumdichromat, 13,5 g Schwefelsäure und 54 g Wasser) zur Anwendung kam, wurde das als Zwischenproduct entstehende Butyron vollständig zu Propionsäure und Buttersäure oxydirt.

R. Otto und A. Rössing<sup>1)</sup> stellten *Alkyldisulfide mit verschiedenen Radicalen* durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane synthetisch dar:  $C_2H_5HS + C_6H_5HS + Br_2 = 2HBr + (C_2H_5, C_6H_5)_2S_2$  (Aethylphenyldisulfid). Sind die auf einander wirkenden Mercaptane einander nicht nahe verwandt, so entstehen neben dem gemischten Disulfide noch zwei einfache Disulfide in gröfserer oder geringerer Menge. Dies ist vorzugsweise der Fall, wenn das eine Mercaptan der Fettreihe, das andere der aromatischen Reihe angehört. — Zur Gewinnung von *Phenyl-p-tolyldisulfid*,  $(C_6H_5, C_7H_7)_2S_2$ , wurden Phenylsulfhydrat (1 Mol.) und p-Tolylsulfhydrat (1 Mol.) in

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3132.

Aether gelöst und dann Brom (die 2 Atomen entsprechende Menge) langsam unter Abkühlung zugesetzt. Bromwasserstoff und der noch unzersetzte Theil der Mercaptane wurde mit Kalilauge aufgenommen, worauf nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure das reine Phenyl-p-tolyldisulfid als dickliches, schwach gelb gefärbtes Oel hinterblieb. Der Körper ist mit Alkohol und Aether mischbar, besitzt einen an flüchtige Schwefelverbindungen erinnernden Geruch, ist schwerer als Wasser, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und erstarrt beim Abkühlen nicht. — *Aethylamyldisulfid*,  $(C_2H_5, C_3H_{11})S_2$ , wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Rohproduct wurde mit Wasserdämpfen fractionirt destillirt. Das Aethylamyldisulfid ist eine farblose, dünnflüssige, widerwärtig riechende Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löst, leichter wie Wasser und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — *Aethylphenyldisulfid*,  $(C_2H_5, C_6H_5)S_2$ , wird aus Aethylsulfhydrat, Phenylsulfhydrat und Brom, wie oben beschrieben, dargestellt. Als Nebenproducte bildeten sich Aethyldisulfid und *Phenyldisulfid* (Schmelzpunkt  $60^\circ$ ). — Ferner lassen sich nach der von Otto und Schiller<sup>1)</sup> aufgefundenen Reaction neben einfachen auch gemischte Alkyldisulfide durch Wechselwirkung von Sulfinsäuren und Mercaptanen mit ungleichen Radicalen erhalten:



Molekulare Mengen *Benzolsulfinsäure* und *Aethylmercaptan* wurden zusammen mit Alkohol einige Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, welches etwas Aetznatron enthielt, durchgeschüttelt, das in Wasser unlösliche Oel mit Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen ging *Aethyldisulfid* (Siedepunkt  $150$  bis  $151^\circ$ ) und sehr wenig

<sup>1)</sup> JB. f. 1876, 448.

*Aethylphenyldisulfid* über. Das nicht flüchtige, gelbe Oel wurde wieder in Aether gelöst und erwies sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als reines *Aethylphenyldisulfid*. Dieses Disulfid ist eine mercaptanähnlich riechende, gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löst. — Ebenso wirkt Phenylsulfhydrat auf *p-Toluolsulfinsäure* unter Bildung von *Phenyldisulfid* und *Phenyl-p-tolyldisulfid* ein. — Beim mehrstündigen Erhitzen von *Phenyldisulfoxyd* (1 Mol.) und *Aethylmercaptan* (4 Mol.) mit Alkohol im Rohr auf 110 bis 120° entstehen neben einander Aethyldisulfid, Aethylphenyldisulfid und Phenyldisulfid.

P. Jacobsen<sup>1)</sup> hat aus *Thioaniliden*,  $R-C\equiv N\cdot NH(C_6H_5)$ , *Anhydroderivate* des *Amidophenylmercaptans*,  $R-C\equiv N-C_6H_4-S-$ , dargestellt. Wird der zuerst von Klinger<sup>2)</sup> erhaltene polymere ( $\beta$ -) *Thiobenzaldehyd* vier Stunden lang mit Anilin auf 210 bis 220° erhitzt, so entsteht unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff neben *Thiobenzanilid*,  $C_6H_5-C\equiv N\cdot NH(C_6H_5)$ <sup>3)</sup>, und *Stilben* auch etwas *Benzenylamidophenylmercaptan*,  $C_6H_5-C\equiv N-C_6H_4-S-$ <sup>4)</sup>. Beim längeren Erhitzen der Mischung von Thiobenzaldehyd und Anilin nimmt die Menge der Benzenylverbindung zu, die des Thiobenzanilids ab, so daß ersterer Körper durch eine Umwandlung des letzteren zu entstehen scheint. In der That gelang es, durch Oxydation des Thiobenzanilids mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium Benzenylamidophenylmercaptan zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde in 65 ccm einer 20procentigen wässerigen Ferricyankaliumlösung eine verdünnte Lösung von 4,26 g Thiobenzanilid in Natronlauge eingegossen. Unter Entfärbung der Flüssigkeit tritt dann eine milchige Trübung ein, später sammelt sich am Boden des Gefäßes ein gelblicher Niederschlag an, welchem man das *Benzenylamidophenylmercaptan* durch Behandlung mit warmer concentrirter Salzsäure entzieht. Auf Zusatz von Wasser zu der salzsauren Lösung fällt die Verbindung

1) Ber. 1886, 1067. — 2) JB. f. 1876, 488; f. 1877, 612. — 3) JB. f. 1877 663. — 4) JB. f. 1879, 445.

in weissen Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $114^{\circ}$  liegt. Dieselbe wird durch Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Amidophenylmercaptan gespalten, ihr *Golddoppelchlorid* besitzt die Formel  $C_{13}H_9NS \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Der in Salzsäure unlösliche Theil des gelblichen Niederschlages besteht aus *Benzanilid*. Bei der Destillation von Thiobenzanilid<sup>1)</sup>, welches man zuvor 20 Minuten lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt hat, bilden sich ebenfalls beträchtliche Mengen von Benzenylamidophenylmercaptan. — Durch Oxydation von *Thioacetanilid*<sup>2)</sup> mit Ferricyankalium entsteht das *Aethenylamidophenylmercaptan*,  $CH_3-C \equiv [N-C_6H_4-S-]$ . — Das Thioacetanilid läßt sich vortheilhaft gewinnen, wenn 33 g Phosphorpentasulfid zusammen mit 54 g Acetanilid 15 Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt und dann 250 ccm warmer Alkohol zugesetzt werden. Der zuerst entstandene braune Syrup löst sich dann unter Hinterlassung eines grauen Pulvers auf. Das Filtrat wird mit Natronlauge und Wasser versetzt, von einem krystallinischen Absatze — welcher aus unverändertem Acetanilid und *Diphenyläthenylamidin*,  $CH_3-C \equiv [N-C_6H_5, -NH-C_6H_5]$ , besteht — wiederum abfiltrirt, mit Schwefelsäure bis zum Eintreten einer Trübung versetzt und das Thioacetanilid durch Kohlensäure ausgefällt. Zur Reinigung wird dasselbe nochmals in Natronlauge gelöst und die Fällung durch Kohlensäure wiederholt. — Die Oxydation des Thioacetanilids mit Ferricyankalium wird entsprechend der des Thiobenzanilids vorgenommen. Das sich abscheidende schwere Oel wird mit Aether ausgeschüttelt, letzterer verjagt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch das *Aethenylamidophenylmercaptan*<sup>3)</sup> als farbloses, sich allmählich grün färbendes Oel vom Siedepunkte  $238$  bis  $240^{\circ}$  übergeht. Die Reaction verläuft indessen weit weniger glatt, wie beim Thiobenzanilid, die Ausbeute beträgt 30 bis 35 Procent der theoretischen; von der Benzenylbase wurden 60 Procent der theoretischen Ausbeute erhalten. — Bei der Destillation des Thioacetanilids

<sup>1)</sup> Vgl. Leo, JB. f. 1877, 668, sowie dessen Dissertation: Ueber substituirte Thiamide. Bonn 1878. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 672. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 410.

entsteht nicht — wie nach Analogie mit dem Thiobenzanilid zu erwarten wäre — Aethenylamidophenylmercaptan, sondern *Diphenyläthenylamidin*. — Theoretisch läßt sich der Uebergang der *Thioanilide* in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans nur unter Zugrundelegung der Isothiamidformel  $R-C\equiv[=N-C_6H_5, -SH]$  für die Thioanilide erklären, wobei jedoch auch die Möglichkeit vorliegt, daß die Thioanilide nach der Formel  $R-C\equiv[-NH-C_6H_5, =S]$  (der Thioamidformel) zusammengesetzt sind und sich im Augenblicke der Reaction zu Isothiamiden umlagern. — Bei der Oxydation des *Phenylsulfurethans* in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium entstand der Hauptsache nach *Phenylsulfurethansulfür*,  $C_6H_5-N=C(OC_2H_5)\underset{\text{S-S}}{(C_2H_5O)C=N-C_6H_5}$  <sup>1)</sup>,

welches aus Alkohol in schiefwinkligen Täfelchen vom Schmelzpunkt  $100^{\circ}$  krystallisirte und sich durch Erwärmen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung wieder in Phenylsulfurethan verwandeln liefs. Daneben wurde aber in geringer Menge auch *Aethoxysenföl*,  $C_2H_5-O-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$  <sup>2)</sup>, erhalten, welches durch Kochen mit Salzsäure in das *Oxysenföl*,  $OH-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$ , haarfeine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $138$  bis  $139^{\circ}$ , übergeführt werden konnte. Dagegen entstand bei der Oxydation des *Sulfocarbanilids* mit alkalischer Ferricyankaliumlösung kein Anilidosenföl, sondern neben einer schwer löslichen, amorphen Verbindung viel *Carbanilid*.

G. Bender<sup>3)</sup> hat, im Anschlusse an Seine früheren Untersuchungen<sup>4)</sup>, neue *Kohlensäureäther* und Abkömmlinge derselben dargestellt. Dem von Ihm<sup>5)</sup> durch Erhitzen des Naphtyläthylcarbonats (aus  $\alpha$ -Naphtol) erhaltenen Körper,  $C_{21}H_{12}O_2$ , kommt wahrscheinlich die Constitution des *Dinaphtylenketonoxydes*,  $C_{10}H_6 = [-CO-, -O-] = C_{10}H_6$ , zu<sup>6)</sup>. Erhitzt man den aus  $\beta$ -Naphtol und Chlorkohlensäure-Aethyläther entstehenden *Orthokohlensäure- $\beta$ -Dinaphtyldiäthyläther* ( $\beta$ -*Dinaphtyldiäthylcarbonat*<sup>7)</sup>) einige Zeit zum Sieden, so erfolgt Spaltung in  $\beta$ -Naphtol und ein *isomeres*

1) JB. f. 1880, 428 f. — 2) Vgl. JB. f. 1879, 350. — 3) Ber. 1886, 2265. — 4) JB. f. 1880, 614 f. — 5) JB. f. 1880, 615. — 6) Vgl. Perkin, JB. f. 1883, 984 (Diphenylenketonoxyd). — 7) JB. f. 1880, 615.



*Dinaphtylenketonoxyd*,  $C_{21}H_{12}O_2$ , welches aus Benzol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkte  $194^\circ$  krystallisirt und wie sein Isomeres sehr schwer löslich und gegen Reagentien sehr beständig ist. — Die *gemischten Kohlensäureäther* des *Phenols*, des *p-Kresols* und des *Thymols* gehen beim drei- bis vierstündigen Erhitzen im Rohr auf etwa  $300^\circ$  unter Bildung von Kohlensäure-Diäthyläther in die Kohlensäureäther der betreffenden Phenole über. Nach Beendigung des Erhitzens wird der unveränderte Theil des Ausgangsmaterials durch Wasserdampf abgetrieben und der bald krystallinisch erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So entsteht aus *Kohlensäure-Phenyläthyläther* der *Kohlensäure-Diphenyläther* (*Diphenylcarbonat*<sup>1)</sup>), aus *Kohlensäure-p-Tolyläthyläther* (*p-Tolyläthylcarbonat*) der *Kohlensäure-p-Ditolyläther* (*p-Ditolylcarbonat*), welcher bei  $115^\circ$  schmilzt und sich nicht in Wasser, wenig in heißem Alkohol löst; aus *Kohlensäure-Thymyläthyläther* (*Thymyläthylcarbonat*), einer dicken farblosen, bei  $260^\circ$  siedenden Flüssigkeit, der *Kohlensäure-Dithymyläther* (*Dithymylcarbonat*) vom Schmelzpunkte  $60^\circ$ . Die drei Phenoläther krystallisiren in Prismen. *Kohlensäure-o-Mononitrophenyläthyläther* (*o-Mononitrophenyläthylcarbonat*) entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf die alkoholische, mit Wasser versetzte Lösung von o-Nitrophenolkalium als ein schweres gelbes Oel, welches unter Zersetzung bei  $275$  bis  $285^\circ$  siedet und mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu *Kohlensäure-o-Monoamidophenyläthyläther* (*o-Monoamidophenyläthylcarbonat*),  $C_6H_4(NH_2)-OCOOC_2H_5$ , reducirt wird. Der Amidoäther wird aus Wasser umkrystallisirt, er schmilzt bei  $95^\circ$  und ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Destillirt man denselben oder erhitzt ihn auf  $220$  bis  $230^\circ$ , so entweicht Alkohol und es bildet sich eine *Verbindung* von der Formel  $C_7H_5NO_2$ , welche bei  $141^\circ$  schmilzt<sup>2)</sup> und aus ihrer Lösung in Alkalien unverändert durch Säuren gefällt wird. Erhitzt man diese Verbindung,  $C_7H_5NO_2$ , mit alkoholischem Kali und Aethyljodid am

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 428 f. (Kohlensäure-Phenol); JB. f. 1870, 395 (kohlensaures Phenol). — <sup>2)</sup> Vergl. S. 1224.

Rückflusskühler, so entsteht der Aether  $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$ , welcher, mit rauchender Salzsäure auf  $180^\circ$  erhitzt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in *salzsaures Aethyl-o-amidophenol*,  $C_6H_4(OH, NHC_2H_5) \cdot HCl$ , übergeht. Es kommt daher dem Aethyläther,  $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$ , die Constitution eines *Anhydro-o-amidophenylkohleensäure-Aethyläthers*,  $C_6H_4=[-NC_2H_5-, -O-]=CO$ , zu, und ist die Verbindung  $C_7H_5NO_2$  als *Anhydro-o-amidophenylkohleensäure*,  $C_6H_4=[-NH-, -O-]=CO$ , aufzufassen. Beim Erhitzen der Anhydroverbindung mit Phenylhydrazin bildet sich ein *Phenylhydrazid*,  $C_6H_4=[-NH-, -O-]=C=N-NHC_6H_5$ , gelbe Nadelchen, welche bei  $208^\circ$  schmelzen und in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Auch  $\alpha$ -Naphtylamin geht mit dem Anhydrokörper unter Wasseraustritt eine Verbindung ein; die *Acetylverbindung* entsteht beim Kochen des Anhydrokörpers mit Essigsäureanhydrid, ein *Mononitroderivat*, lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $256^\circ$ , beim Erwärmen desselben mit roher Salpetersäure. Brom wirkt auf die Lösung der Anhydroverbindung in Chloroform unter Bildung einer *Monobromverbindung*, schöne Blättchen vom Schmelzpunkte  $196^\circ$ , ein. — In einem Nachtrage zu vorstehender Abhandlung bemerkte Derselbe<sup>1)</sup>, daß die *Anhydro-o-amidophenylkohleensäure* identisch sei mit dem von Groenvik<sup>2)</sup> und Kalckhoff<sup>3)</sup> dargestellten *o-Oxycarbamidophenol*, sowie mit dem von Sandmeyer<sup>4)</sup> erhaltenen *Oxymethenylamidophenol*,  $C_6H_4=[-N=, -O-]\equiv COH$ , so daß also für die Anhydro-o-amidophenylkohleensäure (siehe oben) zwei Constitutionsformeln möglich wären. Der Schmelzpunkt der Anhydroverbindung liegt nicht bei  $141^\circ$ , wie oben angegeben, sondern bei  $137$  bis  $138^\circ$ ; der Aether,  $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$ , schmilzt bei  $29^\circ$  und fällt aus seiner Lösung in kalter concentrirter Salzsäure sofort als ein sehr unbeständiges Chlorhydrat aus.

J. Alekhine<sup>5)</sup> untersuchte die *Melizitose*, eine Zuckerart, welche sich in dem *turkestanischen Manna* (Taraudjabine genannt) findet. Die Melizitose bildet sowohl wasserfreie wie wasser-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2950. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 747 f. (Oxycarbanil?). — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 910. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 794. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 824.

haltige Krystalle, die ersteren schmelzen bei 147 bis 148°. Durch Inversion geht die Melizitose in Dextrose über. Mit Phenylhydrazin geht die Melizitose eine krystallinische Verbindung ein. Weder die Melizitose noch die aus derselben dargestellte *Octoacetylmelizitose* reduciren Fehling'sche Lösung.

### Aromatische Alkohole.

A. Biedermann und P. Jacobson<sup>1)</sup> haben ein *Naphtalin* der *Thiophenreihe*, das *Thiophten*,  $C_6H_4S_2$ , welches zwei Schwefelatome enthält, dargestellt, indem Sie je 30 g Citronensäure mit dem doppelten Gewichte Phosphortrisulfid destillirten und die entweichenden Dämpfe in Wasser leiteten. Die Destillate wurden mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel überging. Die ätherische Lösung dieses Oeles wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verjagt und das hinterbleibende Oel fractionirt. Die Hauptmenge siedete zwischen 220 und 230°. Zur weiteren Reinigung wurde das Thiophten in seine *Pikrinsäureverbindung*,  $C_6H_4S_2 \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$ , übergeführt, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Thiophten und Pikrinsäure in prächtigen gelben Nadeln ausfällt. Das *Pikrinsäure-Thiophten* schmilzt bei 133° und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Durch Zersetzen desselben mit Natronlauge läßt sich das reine *Thiophten*,  $S-CH=CH-C-CH=CH-S$ , abscheiden, welches nunmehr constant

$$\left[ \text{---} \underset{\text{C}}{\text{---}} \text{---} \right]$$

bei 224 bis 226° (corr.) siedet, bei  $-10^\circ$  noch flüssig ist und einen an reine Theerkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Die Indopheninreaction<sup>2)</sup> giebt es in der Kälte nach längerem Stehen, sofort beim Erwärmen. Aus 500 g Citronen-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2444. — <sup>2)</sup> JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769.

säure konnten nur 3,3 g Thiophten gewonnen werden; etwas gröfser wird die Ausbeute bei der Destillation von *Tricarballoylsäure* mit Schwefelphosphor. *Tetrabromthiophten*,  $C_6Br_4S_2$ , entsteht durch Einwirkung von Bromwasser und überschüssigem Brom auf Thiophten. Läßt man die Lösung des Rohproductes in Schwefelkohlenstoff verdunsten, so hinterbleiben lange Nadeln, welche aus Benzol umkrystallisirt werden können, dann bei  $172^\circ$  schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind. Der Körper ist ein Substitutionsproduct, da er durch alkoholisches Kali nicht verändert wird.

J. Biedermann<sup>1)</sup> arbeitete eine Methode zur Darstellung des *p-Oxybenzylalkohols* aus. Die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in einer Mischung von 10 Thln. Wasser und 5 Thln. Alkohol wird mit Schwefelsäure angesäuert und durch allmähliches Eintragen von 40 Thln. dreiprocentigem Natriumamalgam reducirt, wobei eine Erwärmung vermieden und die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten werden muß. Dann wird dieselbe vom Quecksilber abgegossen, stark angesäuert, nach zwölfstündigem Stehen filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug wird mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um unzersetzten p-Oxybenzaldehyd zu entfernen und erhält man sodann durch Verdunsten des Aethers den p-Oxybenzylalkohol,  $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OH_{[4]}]$ , in concentrisch angeordneten Nadeln. Dieselben werden von etwas beigemengtem Di-p-oxyisohydrobenzoïn<sup>2)</sup> durch Waschen mit wenig Wasser getrennt und durch mehrmaliges Lösen in heißem Chloroform und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Man erhält so den Körper in feinen weißen Nadeln, welche bei  $110^\circ$  schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn lösen und von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rothvioletter Farbe aufgenommen werden. Neben dem p-Oxybenzylalkohol entsteht aufer Di-p-oxyisohydrobenzoïn auch *Di-p-oxyhydrobenzoïn*<sup>3)</sup>. Ueberläßt man die Lösung von p-Oxy-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2373. — <sup>2)</sup> Siehe Tiemann, diesen JB.: aromatische Aldehyde (Reduction). — <sup>3)</sup> JB. f. 1877, 615 (Herzfeld, Hydroparaoxybenzoïn).

benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge längere Zeit sich selbst, so wird der Aldehyd — indessen nur zum kleineren Theile — in p-Oxybenzylalkohol und p-Oxybenzoësäure gespalten. — Zur Gewinnung von *Essigsäure-p-Oxybenzyläther*,  $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OH_{[4]}]$ , trägt man unter gelindem Erwärmen p-Oxybenzylalkohol in eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure ein, erhitzt, läßt längere Zeit stehen, gießt in kaltes Wasser, neutralisirt mit Sodalösung und zieht mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser erhält man die reine Verbindung in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln, welche bei  $84^\circ$  schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer löslich sind. — Beim fünf- bis sechstündigen Erhitzen des p-Oxybenzylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf  $160^\circ$  und Eingießen des Reactionsproductes in Wasser entsteht ein gelbes Oel, welches bei wiederholtem Waschen mit Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Man löst denselben mehrmals in heißem Chloroform und fällt mit Ligroïn, wodurch man kleine, gelblich gefärbte Nadeln, den *Essigsäure-p-acetoxybenzyläther*,  $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OC_2H_3O_{[4]}]$ , erhält. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser und verhält sich sonst gegen Lösungsmittel wie die vorige Verbindung. — *Anisalkohol*,  $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OCH_3_{[4]}]$ , entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit Kaliumhydrat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf  $100^\circ$ . Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, Methylalkohol und überschüssiges Methyljodid verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Anisalkohol zunächst als Oel, welches über Schwefelsäure erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser läßt sich derselbe in weißen Nadeln vom Schmelzpunkte  $45^\circ$  erhalten.

Nach E. Hjelt<sup>1)</sup> läßt sich durch Erhitzen von o Xylenylchlorid mit Wasser<sup>2)</sup>, sowie durch Oxydation des *Phtalalkohols*<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 411. — <sup>2)</sup> Vgl. Hjelt, JB. f. 1885, 742. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 504; vgl. auch JB. f. 1869, 301 (Phtalalkohol-Anhydrid).

mit Chromsäure und Schwefelsäure ein aldehydartiges Oel gewinnen, welches wahrscheinlich *o*-Phtalaldehyd<sup>1)</sup> ist und mit Ammoniak eine intensiv blaufärbte Verbindung bildet. Diesen Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen, ist noch nicht gelungen. Derselbe ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, in Wasser schwer löslich und wirkt auf ammoniakalische Silberlösung sofort reducirend. Unter gewissen Umständen geht die Verbindung in *Phtalid* über.

Derselbe<sup>2)</sup> hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Phtalalkohol* untersucht. Löst man Phtalalkohol in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser und erwärmt auf 70°, so entsteht erst eine Trübung, dann eine harte hornartige Masse; bei Anwendung von viel Schwefelsäure aber ein feines, gelbliches Pulver, welches durch Auskochen mit Soda-lösung und Waschen mit warmem Wasser, Alkohol und Aether gereinigt werden kann. Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Analyse zeigte, daß derselbe durch Wasserabspaltung aus der Phtalsäure entstanden war; eine bestimmte Formel konnte noch nicht aufgestellt werden. Die Verbindung ist jedenfalls sehr hochmolekular und mit einem von Grimaux<sup>3)</sup> aus Hexylenbromid und Wasser bei 200° erhaltenen Körper,  $(C_8H_8O)_n$ , identisch. Vom Chromsäuregemisch, sowie von Chamäleonlösung wird sie nur schwierig angegriffen, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in eine Nitrosäure. Der Bildung des festen Körpers geht die Abscheidung eines Oeles voraus, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phtalalkohol rechtzeitig unterbrochen wird. Dem syrupösen Oele, welches nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibt, kommt nach der Analyse die Formel  $C_{16}H_{18}O_3$  zu. Dieses Zwischenproduct scheint also durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Phtalalkohol entstanden zu sein. Verdünnte Schwefelsäure (2:1) führt dasselbe in das oben beschriebene Anhydrid über.

---

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 742; diesen JB. S. 641. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1538. — <sup>3)</sup> JB. f. 1870, 536 f. („Condensirte Glycole“).

*s*-Diphenylglycerinäther,  $C_6H_5OCH_2-CHOH-CH_2OC_6H_5$ , entsteht nach A. Rössing<sup>1)</sup> durch Einwirkung von 2 Mol. Phenolkalium auf 1 Mol. s-Dichlorhydrin unter lebhafter Reaction und Abscheidung von Chlorkalium. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende hellgelbe Oel erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse, welche aus starkem Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Man erhält so den s-Diphenylglycerinäther in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 80 bis 81° schmelzen und sich nicht in Wasser, wohl aber in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol — schwer in kaltem — lösen. Die Ausbeute ist eine fast quantitative. Die Verbindung ist sehr beständig, durch concentrirte Kalilauge wird sie nur schwierig in ihre Componenten, Phenol und Glycerin, zerlegt. Die *Natriumverbindung*,  $(C_6H_5OCH_2)_2CHONa$ , eine zähe, gelbliche, theilweise krystallinisch erstarrende Masse, erhält man durch Auflösen der äquivalenten Menge Natrium in einer Lösung des Aethers in Benzol und Erwärmen. — Der *Acetyläther des s-Diphenylglycerinäthers*,  $C_6H_5OCH_2-CHOCOCH_3-CH_2OC_6H_5$ , entsteht unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, wenn Diphenylglycerinäther nach und nach mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid versetzt wird. Die flüssige Masse wird in Wasser gegossen, das zu Boden sinkende Oel mit reinem Wasser ausgewaschen und mit Aether ausgezogen. Nach der Entfernung des Aethers hinterbleibt ein helles Oel, welches über Schwefelsäure zu Krystallen erstarrt, die sich durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol reinigen lassen und bei 70 bis 71° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol. Die *Triacetylverbindung des s-Diphenylglycerinäthers*,  $C_{21}H_{22}O_6$ , ein gelbes, nicht unzersetzt destillirbares Oel, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid (der vier- bis fünffachen Menge) auf s-Diphenylglycerinäther. — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Aether bildete

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 63.

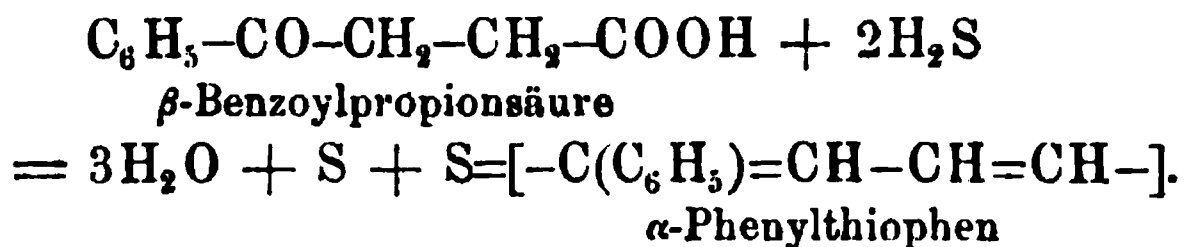


sich der *Benzoyläther des s-Diphenylglycerinäthers*,  $C_6H_5OCH_2-CHOCOC_6H_5-CH_2OC_6H_5$ , grofse, anscheinend monokline, plattenförmige Krystalle, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 66 bis 67° schmolzen. Die Verbindung verhält sich gegen Lösungsmittel wie der Acetyläther. — Die *Tribenzoylverbindung des s-Diphenylglycerinäthers*,  $C_{36}H_{28}O_6$ , ist ein dickes, nicht erstarrendes und nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Diese sämtlichen Verbindungen werden durch Kalilauge ziemlich leicht verseift. — Erwärmt man Diphenylglycerinäther mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich derselbe mit tiefrother Farbe zu der *m-Disulfosäure des s-Diphenylglycerinäthers*,  $HSO_3C_6H_4OCH_2-CHOH-CH_2OC_6H_4SO_3H$ . Durch Neutralisation der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryum erhält man das Baryumsalz der Sulfonsäure, eine krystallinische Masse, aus demselben durch Zersetzung seiner concentrirten Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, vorsichtiges Eindampfen des Filtrates und Stehenlassen über Schwefelsäure die freie *Disulfonsäure* als eine dickflüssige Masse, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Die Salze der Schwermetalle (Blei, Silber, Kupfer u. s. w.) erzeugen in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure verschieden gefärbte Niederschläge; die Alkali- und Erdalkalisalze der Sulfonsäure sind leicht lösliche, wasserhelle Krystallblätter und enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Analysirt wurde das *Kaliumsalz*. Dafs der Sulfonsäure in der That die oben angegebene Constitutionsformel zukommt, liefs sich durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit höchst concentrirter Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° beweisen, wodurch das Salz sich in *Glycerin*, *Resorcin* und schwefligsaures Kalium spaltete.

Nach einer Mittheilung von W. Kues und C. Paal<sup>1)</sup> bildet sich beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzoylpropionsäure oder  $\beta$ -Benzoylisobernsteinsäure mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid das nach Paal<sup>2)</sup> zuerst entstehende *Phenyloxythiophen* (*Phenylthiënol*),  $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$ , nur in äufserst

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3141. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1189.

geringer Menge, da dasselbe durch den bei der Umsetzung entstehenden Schwefelwasserstoff grösstentheils zu  $\alpha$ -Phenylthiophen reducirt wird:



Zur Darstellung des  $\alpha$ -Phenylthiophens wird eine Mischung von 3 Thln.  $\beta$ -Benzoylpropionsäure oder  $\beta$ -Benzoylisobernsteinsäure mit 2 Thln. Phosphorpentasulfid erhitzt. Das  $\alpha$ -Phenylthiophen destillirt als gelbes, grösstentheils krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wird im Wasserdampfstrom destillirt, von etwas beigemengtem *Phenylthiënol* durch Behandlung mit warmer Natronlauge befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylthiophen ist mit Wasserdämpfen flüchtig, es riecht wie Diphenyl, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol. Die Indopheninreaction <sup>1)</sup> zeigt der Körper schon in der Kälte mit zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 40 bis 41°. Das durch Ausziehen mit Natronlauge aus dem unreinen Phenylthiophen erhaltene *Phenylthiënol* (siehe vorige Seite) fällt auf Zusatz von Mineralsäuren zu der alkalischen Lösung in kleinen Blättchen aus, deren Menge zu näherer Untersuchung nicht ausreichte. — Trägt man Phenylthiophen vorsichtig in überschüssiges, gut gekühltes Brom ein, so löst es sich in demselben unter Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Nach dem Verdunsten des freien Broms hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse, welche aus heissem Eisessig in weissen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° krystallisirt. Diese Verbindung ist als *p*-Monobromphenyltribromthiophen,  $\text{S}=[\text{--C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})=\text{CBr--CBr=CBr--}]$ , aufzufassen, da sie durch längeres Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu *p*-Monobrombenzoësäure oxydirt wird. — Durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf die Lösung des Phenylthiophens

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769.

in Schwefelkohlenstoff entsteht nicht das Phenyltribromthiophen, sondern ein *Phenyldibromthiophen*,  $C_{10}H_6Br_2S$ , welches sich aus seiner Lösung in Eisessig beim langsamen Verdunsten in weissen Kügelchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56° ausscheidet. Der Körper wurde nicht in vollständig reinem Zustande erhalten.

E. Hjelt und M. Gadd<sup>1)</sup> fanden, dafs sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf *Pseudocumol* bei 140° *Pseudocumylenbromid*,  $C_9H_{10}Br_2$ <sup>2)</sup>, bildet, welches aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkte 97,5° krystallisirt. Mit Sodalösung gekocht, geht das Bromid in *Pseudocumenylalkohol*,  $C_9H_{12}O$ , über, welcher bei 77,5° schmilzt und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löst. Der Alkohol ist eine Metaverbindung, da er, mit Chromsäuregemisch oxydirt,  $\beta$ -Xylidinsäure,  $C_6H_3\equiv[=(COOH)_{2[1,3]}, -CH_{3[4]}]$ <sup>3)</sup>, giebt. Die Säure sublimirt in kleinen Nadeln und schmilzt bei 325 bis 330°.

Ueber eine Abhandlung von M. Fileti<sup>4)</sup>: „*Cuminäther und die Darstellung von Cuminalkohol*“ ist schon früher<sup>5)</sup> berichtet worden. Nachgetragen möge noch werden, dafs sich der *Cuminäther* (*Cumyläther*),  $[C_6H_4(C_3H_7)CH_2-]_2O$ , auch darstellen läfst, wenn Cuminalkohol mit etwas verdünnter Schwefelsäure 10 bis 15 Minuten lang auf 200° erhitzt wird. Dann steigert man die Temperatur und erhält so den entstandenen Aether als eine bei 350°<sup>6)</sup> unter theilweiser Zersetzung in Cuminaldehyd und Cymol siedende Flüssigkeit.

Ueber den Inhalt der Abhandlung von E. Louise<sup>7)</sup>: „*Phenylmesitylencarbinol und seine wichtigsten Aether*“ ist ebenfalls bereits<sup>8)</sup> berichtet worden.

G. Bouchardat und J. Lafont<sup>9)</sup> haben aus den von Ihnen<sup>10)</sup> gewonnenen *Essigsäureäthern des Terpentins*, welchen

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 867. — <sup>2)</sup> Dieses Bromid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Schramm (dieser JB. S. 644) dargestellten Pseudocumylendibromid. — <sup>3)</sup> JB. f. 1872, 599 (Hakonsson); f. 1881, 806 (O. Jacobsen). — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 1886, 53 (Ausz.). — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 954 f. — <sup>6)</sup> Nach dem Referate im JB. f. 1884, 955 siedet der Cuminäther gegen 240°. — <sup>7)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 231. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 704 f. — <sup>9)</sup> Compt. rend. 102, 433; Bull. soc. chim. [2] 45, 295. — <sup>10)</sup> Dieser JB. S. 611.

die gemeinsame Formel  $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$ , aber verschiedene Eigenschaften zukommen, monoatomige Alkohole, nämlich ein actives *Terpinol*<sup>1)</sup> und zwei active *Camphenole* dargestellt. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn man die betreffenden Acetate mit dem gleichen Gewichte Kali und der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol im geschlossenen Gefäße 10 Stunden hindurch auf 100° erhitzt, dann Wasser hinzufügt, die obere Schicht, welche den neugebildeten Alkohol enthält, abhebt und zur Reinigung im Vacuum destillirt. Aus dem *Terpilenacetat* (im Vacuum von 110 bis 116° siedend) entsteht derart optisch actives *Terpinol*,  $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$ , welches im Vacuum zwischen 99° und 105° destillirt und linksdrehend ist;  $[\alpha]_D = -64,3^\circ$ . Es ist eine farblose, zähe Flüssigkeit von pfefferartigem Geruche und der Dichte 0,961. Unter gewöhnlichem Luftdrucke siedet es zwischen 218 und 223° ohne Zersetzung. Mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich in der Kälte zu einem *Dichlorhydrate*,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ . — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das im Vacuum von 95 bis 105° übergehende, schwach rechtsdrehende ( $[\alpha]_D = +1,6^\circ$ ) *Acetat*,  $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$ , bildet sich eine im Vacuum von 99 bis 102° destillirende Flüssigkeit, welche wie das *Terpinol* zusammengesetzt ist. Dieselbe ist ebenfalls linksdrehend (Ablenkungswinkel  $-17^\circ 24'$  in 10 cm dicker Schicht). Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit Krystalle von linksdrehendem *Camphenol* (*Borneol*) aus, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 198° schmelzen;  $[\alpha]_D = -26,6^\circ$ . Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffgas behandelt, um etwas vorhandenes *Terpilen* und *Terpinol* in *Dichlorhydrate* überzuführen, und dann abermals im Vacuum destillirt. Der zwischen 95 und 105° übergehende Antheil liefert abermals ein krystallisiertes *Camphenol*, welches aber rechtsdrehend ist;  $[\alpha]_D = +13,9^\circ$ . — Aus einem dritten, im Vacuum zwischen 105 und 110° destillirenden Terpentinöl-Acetate erhält man auf die angegebene Art ein Gemenge von *Terpinol* und *Camphenol*, aus welchem sich ein stark linksdrehendes ( $[\alpha]_D = -43,6^\circ$ ) *Camphenol* isoliren läßt. Diese

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1219 f. (Tanret).

verschiedenen optisch activen Camphenole haben die Zusammensetzung und die Eigenschaften des natürlichen *Borneols*,  $C_{10}H_{16}O$ . Behandelt man dieselben mit dem 12fachen Volumen gesättigter Salzsäure, so erhält man *Camphenmonochlorhydrat*,  $C_{10}H_{16}.HCl$ . Salpetersäure, welche wenig Wasser enthält, verwandelt die Camphenole bei  $100^{\circ}$  in einen stets linksdrehenden *Campher*, dessen Linksdrehungsvermögen gröfser ist, wie das Rechtsdrehungsvermögen des Laurineencamphers.

### P h e n o l e.

E. Bamberger<sup>1)</sup> fand, dafs die *Anisole* unter hohem Druck und bei hoher Temperatur im Sinne der Gleichung  $C_xH_y-O(C_nH_{2n+1}) = C_xH_y-OH + C_nH_{2n}$  in das entsprechende Phenol und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe zersetzt werden. So entsteht aus  *$\beta$ -Naphtol-Aethyläther*  *$\beta$ -Naphtol* und Aethylen, aus *Thymol-Aethyläther* Thymol und Aethylen, aus *Phenetol* (*Phenol-Aethyläther*) Phenol und Aethylen, aus *Phenol-Isobutyläther* Phenol und Butylen (Isobutylen?), aus *Anisol* (*Phenol-Methyläther*) Phenol und Aethylen.

A. Hand<sup>2)</sup> bestritt die Existenz des von Fittica<sup>3)</sup> dargestellten *vierten Monobromphenols*. Er stellte diesen Körper zunächst nach Fittica's Vorschrift<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Phenol in absolutem Alkohol dar und erhielt auch in der That ein *Monobromphenol* vom Siedepunkte  $235$  bis  $238^{\circ}$  und dem spec. Gewichte  $1,840$  bei  $15^{\circ}$ , welches bei  $-18^{\circ}$  nicht erstarrte. Ferner wurde nach Hübner und Brenken<sup>5)</sup> *p-Monobromphenol* durch Destillation von Monobromsalicylsäure<sup>5)</sup> mit frisch ausgeglühtem Kalk dargestellt und

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1818. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 129 bis 144. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 898 f. — <sup>4)</sup> Daselbst; vgl. jedoch hierzu die Entgegnung von Fittica, diesen JB. S. 630. — <sup>5)</sup> JB. f. 1873, 409.

sodann dieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen eisessigsaurer Lösungen von Brom und Phenol ebenfalls nach Hübner und Brenken<sup>1)</sup> gewonnen. Nach den beiden letzten Methoden wurde das *p*-Monobromphenol stets in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 64° und dem Siedepunkte 236 bis 238° (resp. 238°) erhalten, wie bereits von Hübner und Brenken<sup>2)</sup> angegeben. Da nach den Beobachtungen Hand's schon eine kleine Menge Wasser hinreicht, um den Schmelzpunkt des *p*-Monobromphenols zu erniedrigen, ja sogar die Fähigkeit der Verbindung, zu krystallisiren, hierdurch gänzlich aufgehoben werden kann, so stellte Derselbe das Fittica'sche Monobromphenol nochmals dar, befreite jedoch das Rohproduct vor der Destillation vollständig vom Wasser. Das nunmehr beim Rectificiren erhaltene Product zeigte alle Eigenschaften des *p*-Monobromphenols. Auch der eingangs nach Fittica's Methode dargestellte, nicht krystallisirende Körper erstarrte, als eine Spur des zuletzt erhaltenen *p*-Monobromphenols demselben zugesetzt wurde, vollständig zu Krystallen vom Schmelzpunkt 64°, welche sich ebenfalls als *p*-Monobromphenol erwiesen. Aus vorstehenden Versuchen schließt Hand, daß das von Fittica erhaltene *vierte Monobromphenol* ein etwas Wasser enthaltendes *p*-Monobromphenol gewesen sei<sup>3)</sup>. Das nach den drei vorstehenden Methoden dargestellte *p*-Monobromphenol wurde von Lüdecke krystallographisch<sup>4)</sup> untersucht. Das Resultat war folgendes: Krystallsystem: tetragonal; Axenverhältniß:  $a : c = 1 : 0,4644$ . — Gemessene Winkel:  $p : p = (111 : 1\bar{1}1) = 45^\circ 41'$  bis  $44^\circ 56'$ ;  $s : p = \pi(1\bar{0} . \bar{3} . 3) : (\bar{1}\bar{1}1) = 28^\circ 6,3'$  bis  $28^\circ 40'$ ;  $s : p = \pi(\bar{3} . 10 . 3) : (111) = 47^\circ 29'$ ;  $s : s = \pi(3 . 10 . 3) : \pi(3 . 10 . \bar{3}) = 69^\circ 33'$ . — Die Krystalle der drei Varietäten stimmen vollkommen überein, zeigen optische Anomalien und sind optisch zweiaxig.

R. Möhlau<sup>5)</sup> stellte den Nitrosophenolunterchlorigsäureäther,  $C_6H_4NO_2Cl$ , dar, indem Er 1 g Nitrosophenol unter Erwärmen

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 410 f. — <sup>2)</sup> Dasselbst; der Siedepunkt des *p*-Monobromphenols ist dort zu 235 bis 236° angegeben. — <sup>3)</sup> Vgl. Fittica: diesen JB. S. 630. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 900 (Grünling). — <sup>5)</sup> Ber. 1836, 280.

in 500 ccm Wasser löste, abkühlte, 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,185 und dann Chlorkalklösung zusetzte, bis die Flüssigkeit nach unterchloriger Säure roch. Der Aether fällt in feinen, gelben Nadeln aus, welche leicht unterchlorige Säure abgeben und sich daher durch Krystallisation nicht reinigen lassen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol läßt sie sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Thioschwefligsaures Natrium, einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Lösung des Aethers zugefügt<sup>1)</sup>, bewirkt die quantitative Umwandlung desselben in *Monoamidophenol*. Der *Nitrosophenolunterchlorigsäureäther* wird durch Alkalien in Nitrosophenol und unterchlorige Säure, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in *Chinon*, Hydroxylamin und unterchlorige Säure gespalten. Die Constitution des Aethers ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, jedoch glaubt Möhlau in der Existenzfähigkeit desselben eine Thatsache gefunden zu haben, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims<sup>2)</sup> spricht.

A. Kollrepp<sup>3)</sup> veröffentlichte eine sehr ausführliche Abhandlung über Derivate der *gechlorten p-Nitrophenole*. — Am besten läßt sich *p-Mononitrophenol* (Schmelzpunkt 114°)<sup>4)</sup> durch Einwirkung der berechneten, im Entstehungszustande befindlichen Menge Chlor in *Monochlornitrophenol* (*o-Chlor-p-nitrophenol*) überführen. Das *p-Nitrophenol* muß frisch aus Salzsäure umkrystallisirt sein; das Chlor wird durch Zersetzung der genau abgewogenen Menge von chlorsaurem Kali mit Salzsäure gewonnen. Man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen: Getrocknetes *p-Nitrophenol* (25 g) wird in einem dickwandigen Filtrirkolben in concentrirter Salzsäure (etwa 1000 ccm) unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten — wobei das *p-Nitrophenol* gröfstentheils auskrystallisirt — der Kolben luftdicht verschlossen, luftleer ge-

<sup>1)</sup> Dasselbe Verfahren wendete T. Sandmeyer (in der JB. f. 1885, 1159 besprochenen Abhandlung) zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Unterchlorigsäure-Aethyläther an. — <sup>2)</sup> Vgl. Goldschmidt: JB. f. 1884, 967 f. (Synthese des Nitrosophenols aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin). — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 234, 1. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 466.



pumpt und durch einen Tropftrichter eine Lösung von chlor-saurem Kalium (7,344 g) in Wasser (150 ccm) einfließen lassen. Das so entwickelte Chlor wird vollständig absorbiert, die Krystalle des Nitrophenols verschwinden und schliesslich erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus weissen Nadelchen von Chlornitrophenol besteht. Gegen Ende der Operation muss stark geschüttelt werden. Aus der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit kann durch Abdampfen eine weitere Menge der Verbindung erhalten werden. *Monochlornitrophenol*,  $C_6H_5ClNO_2OH$ , färbt Wasser schön gelb, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und krystallisirt in langen, weissen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $110^\circ$ . In Alkohol, Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas. *o-Monochlor-p-amidophenol*,  $C_6H_5ClNH_2OH$ , entsteht in Form seines salzsauren Salzes durch Reduction des Chlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure und Zersetzung des gebildeten Zinndoppelsalzes durch Schwefelwasserstoff. In das Filtrat von Schwefelzinn muss während des Eindampfens Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieses Einleiten bis zum völligen Erkalten der Lösung fortgesetzt werden, da sonst das salzsaure Chloramidophenol grösstentheils verharzt. Dasselbe krystallisirt, auf diese Weise dargestellt, in glänzenden, weissen Schüppchen, aus heisser, concentrirter Salzsäure fällt es beim Erkalten in rhombischen Blättchen aus. Das freie *o-Monochlor-p-amidophenol* lässt sich aus der wässrigen Lösung des Salzes durch kohlensaures Natrium ausfällen. Die wässrige und die alkoholische Lösung der Base zersetzen sich schnell unter Abscheidung brauner Flocken. Aus kaltem Alkohol und Aether, sowie aus heissem Wasser krystallisirt Chloramidophenol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $153^\circ$ . Um Zersetzung zu vermeiden, muss sowohl beim Umkrystallisiren der Base wie ihrer Salze Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Das *schwefelsaure Salz*,  $(C_6H_5ClOHNH_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in weissen, glänzenden Schüppchen, das *oxalsaure Salz*,  $(C_6H_5ClOHNH_2)_2 \cdot C_2O_4H_2 \cdot 3,5H_2O$ , in weissen Nadeln, das *saure weinsaure Salz*,  $(C_6H_5ClOHNH_2) \cdot C_4H_6O_6$ , in kleinen, monoklinen Krystallen. — Das *Dichlor-p-nitrophenol*,

$C_6H_2Cl_2NO_2OH$ , welches bereits von Seifart<sup>1)</sup> und Armstrong<sup>2)</sup> dargestellt wurde, läßt sich wie das Monochlor-p-nitrophenol aus p-Nitrophenol gewinnen, nur muß die doppelte Menge chloresaures Kalium (14,688 g auf 200 ccm Wasser) angewendet werden. Die abgeschiedenen Krystalle lösen sich nur wenig in kochendem Wasser, sie sind in Aether und Chloroform, sowie in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich und werden am besten aus heißem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten der Lösung in rhombischen Säulen anschießen. Der Körper schmilzt bei  $125^\circ$  und zerfällt bei höherer Temperatur in *Dichlorchinon*, Stickoxyd und Stickstoff. — *Dichlornitrophenolkalium*,  $C_6H_2Cl_2NO_2OK \cdot H_2O$ , krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, welche in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. — *Dichlornitrophenolcadmium*,  $[(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cd] \cdot 7 H_2O$ , bildet schöne, gelbe Nadeln und ist in heißem Wasser leicht löslich. — *Dichlornitrophenolkupfer*,  $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cu \cdot 5 H_2O$ , krystallisirt aus heißem Wasser in feinen, gelbgrünlichen Nadeln. — Das *salzsaure Salz* des *Dichlor-p-amidophenols*,  $C_6H_2Cl_2OHNH_2 \cdot HCl$ , entsteht durch Reduction des Dichlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure, wobei die bei der Darstellung des salzsauren Monochloramidophenols angegebenen Vorsichtsmafsregeln ebenfalls beobachtet werden müssen, und krystallisirt in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft sehr beständig sind und sich in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich reichlich auflösen. Das aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von kohlensaurem Natrium ausfallende freie *Dichloramidophenol*<sup>3)</sup> krystallisirt aus kochendem Wasser oder am besten aus Benzol in langen, weissen Nadeln<sup>4)</sup>. In Aether und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich; sie schmilzt bei  $167^\circ$ . *Bromwasserstoffsäures Dichloramidophenol*,  $C_6H_2Cl_2OHNH_2 \cdot HBr$ , schießt beim Erkalten seiner Lösung in kochendem Wasser in wohl ausgebildeten, hexagonalen Tafeln an. Durch Silbernitrat wird es

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 434 (Orthonitrodichlorphenol). — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 472. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1869, 435 (Orthoamidodichlorphenol). — <sup>4)</sup> Seifart (daselbst) erhielt die Base in Blättchen.

zu *Dichlorchinon* oxydirt. Das *oxalsaure Salz*,  $(C_6H_2Cl_2OHNH_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$ , ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *salpetersaure Salz*,  $C_6H_2Cl_2OHNH_2 \cdot HNO_3$ , bildet violette, rhombische Tafeln und schmilzt bei  $110^\circ$  unter Zersetzung. — Die Darstellung eines *Trichlornitrophenols* durch Einwirkung der für den Ersatz dreier Wasserstoffatome berechneten Chlormenge auf p-Nitrophenol gelang nicht, es entstand vielmehr ein Gemenge von *Chloranil* mit *Dichlor-p-nitrophenol*. — *Monochlorchinon*,  $C_6H_3ClO_2$  vom Schmelzpunkt  $57^\circ$  <sup>1)</sup>, läßt sich leicht durch Oxydation einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten eiskalten, wässerigen Lösung von schwefelsaurem *Monochloramidophenol* mit einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kalium erhalten. Auf dieselbe Weise entsteht aus schwefelsaurem Dichloramidophenol ein *Dichlorchinon*,  $C_6H_2Cl_2O_2$  (Schmelzpunkt  $120^\circ$ ), welches mit dem bereits von Weselsky <sup>2)</sup> und Faust <sup>3)</sup> auf anderen Wegen erhaltenen Dichlorchinon identisch ist. — *Monochlorchinonchlorimid*,  $C_6H_3ClNClO$ , <sup>4)</sup> entsteht aus dem salzsauren Chloramidophenol durch Behandlung desselben mit Chlorkalklösung:  $C_6H_3ClNH_2OH \cdot HCl + Cl_2 = C_6H_3ClNClO + 4HCl$ . Dabei muß eine verdünnte Lösung von Chloramidophenolchlorhydrat (6 g Salz, 500 ccm Wasser und etwas Salzsäure) angewandt, die Lösung während der Dauer des Versuchs auf  $0^\circ$  gehalten und die Chlorkalklösung aus einer Bürette zugetröpfelt werden. Die Einwirkung ist beendet, sobald die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Es tritt dann ein Geruch nach Chinonimid auf und das *Chlorchinonchlorimid* krystallisirt in schönen, gelben, flockigen Nadeln aus. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wobei er sich jedoch größtentheils zersetzt und im Kolben eine kohlige Masse hinterläßt. Aus heißem

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1860, 729; f. 1881, 631. — <sup>2)</sup> JB. f. 1870, 629. — <sup>3)</sup> JB. f. 1867, 614. — <sup>4)</sup> Vgl. die Arbeiten über *Chinonchlorimide*: JB. f. 1873, 726 (Schmitt und Bennewitz: Orthodichlorazophenol); JB. f. 1878, 501 (Hirsch); JB. f. 1879, 515 (Schmitt und Römcke); JB. f. 1881, 515 (Schmitt und Andresen).

Alkohol krystallisirt das Chlorchinonchlorimid in zolllangen, zu Gruppen vereinigten, stark glänzenden Nadeln. Auch in Eisessig, sowie in Alkohol und Aether ist es löslich. Bei 87° schmilzt es zu einem dunkelbraunen Oel, welches sich bei 110° unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Zur Darstellung des Chlorchinonchlorimids ist es jedoch keineswegs nöthig, vom reinen salzsauren Chloramidophenol auszugehen. Man kann vielmehr die Chlorkalklösung direct auf die salzsaure Lösung des durch Reduction von Monochlor-p-nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure entstehenden *Zinndoppelsalzes* einwirken lassen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs blutroth, schliesslich rein gelb und es scheidet sich dann bei heftigem Umrühren das *Chlorchinonchlorimid* in kleinen, citronengelben Krystallen aus. — Auf ganz dieselbe Weise, wie das Chlorchinonchlorimid aus dem salzsauren Chloramidophenol, wird auch das *Dichlorchinonchlorimid*,  $C_6H_2Cl_2NO$ , aus dem salzsauren *Dichloramidophenol*, resp. dessen Zinndoppelsalze gewonnen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blätterigen, gelben Krystallen, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Monochlorchinonchlorimid verhalten, bei 67 bis 68° schmelzen und sich unter Bildung kohligter Massen bei 170° zersetzen. — Wie das Chinonchlorimid durch schweflige Säure in p-Amidophenolsulfosäure<sup>1)</sup>, so wird *Chlorchinonchlorimid* durch dieses Reagens in *Monochloramidophenolsulfosäure* übergeführt. Diese Säure bildet sich, jedoch nur langsam, wenn man Chlorchinonchlorimid mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und schweflige Säure einleitet. Vortheilhafter lässt man jedoch saures schwefligsaures Natrium auf eine Mischung von Chlorchinonchlorimid und Wasser in einem dickwandigen, fest verschlossenen Kolben in der Kälte einwirken, filtrirt die entstandene Chloramidophenolsulfosäure ab und wäscht dieselbe mit kaltem Wasser aus. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in weissen, verfilzten Nadeln; in kochendem, verdünntem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, nicht dagegen in Aether, Benzol und Chloroform. Die zuerst erhaltenen Nadeln von Chloramidophenolsulfosäure verwandeln sich bei längerem

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 667 f.; f. 1880, 733.

Stehen unter Wasser in kleine, harte, rhombische Krystalle, Combinationen von Prisma mit Pyramide, welche, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wieder in Nadeln übergehen. Den rhombischen Krystallen kommt die Formel  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , den Nadeln die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H})$  zu; das Krystallwasser der rhombischen Krystalle entweicht bei  $120^\circ$ . — Chloramidophenolsulfosäure zersetzt sich erst oberhalb  $250^\circ$ , sie reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung; aus ihrer Lösung in ammoniakalischem Wasser wird sie durch Säuren wieder ausgefällt. Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle lassen sich aus der Chloramidophenolsulfosäure nicht gewinnen, da diese Verbindungen außerordentlich unbeständig sind, wohl aber Salze der Schwermetalle, wenn man mit sauren Lösungen arbeitet und demgemäß die essigsauren Salze der betreffenden Metalle mit einer heißen, wässerigen Lösung der Säure vermischt. Es wurde auf diese Weise dargestellt das *Monochloramidophenolsulfos. Kupfer*,  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{ClNH}_2\text{OHSO}_3)_2\text{Cu}$ , mikroskopisch kleine, gelbbraun gefärbte Nadeln, welche sich nicht in kaltem, aber etwas in heißem Wasser lösen; ferner das *Zinksalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{ClNH}_2\text{OHSO}_3)_2\text{Zn}$ , durchsichtige, weiße Prismen des rhombischen Systems, welche in heißem Wasser etwas leichter löslich sind, wie das Kupfersalz; sowie das *Nickelsalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{ClNH}_2\text{OHSO}_3)_2\text{Ni}$ , ein grünliches, krystallinisches Pulver, welches in heißem Wasser sehr schwer löslich ist. Bei der Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Natrium auf *Dichlorchinonchlorimid* unter den vorstehend beschriebenen Verhältnissen entsteht auffallender Weise nicht die *Dichloramidophenolsulfosäure*, sondern dieselbe *Monochloramidophenolsulfosäure*, wie aus Monochlorchinonchlorimid und Natriumdisulfit. Außerdem bildet sich noch ein anderer Körper in geringer Menge, welcher aus heißem Wasser in citronengelben, wolligen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich ein *Dichlorhydrazophenol* ist. — *Monochlordiazophenolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf

<sup>1)</sup> Vgl. auch Bennewitz: JB. f. 1873, 668 (Orthodiazophenolsulfosäure).

Alkohol krystallisirt das Chlorchinonchlorimid in zolllangen, zu Gruppen vereinigten, stark glänzenden Nadeln. Auch in Eisessig, sowie in Alkohol und Aether ist es löslich. Bei 87° schmilzt es zu einem dunkelbraunen Oel, welches sich bei 110° unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Zur Darstellung des Chlorchinonchlorimids ist es jedoch keineswegs nöthig, vom reinen salzsauren Chloramidophenol auszugehen. Man kann vielmehr die Chlorkalklösung direct auf die salzsaure Lösung des durch Reduction von Monochlor-p-nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure entstehenden *Zinndoppelsalzes* einwirken lassen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs blutroth, schliesslich rein gelb und es scheidet sich dann bei heftigem Umrühren das *Chlorchinonchlorimid* in kleinen, citronengelben Krystallen aus. — Auf ganz dieselbe Weise, wie das Chlorchinonchlorimid aus dem salzsauren Chloramidophenol, wird auch das *Dichlorchinonchlorimid*,  $C_6H_2Cl_3NO$ , aus dem salzsauren *Dichloramidophenol*, resp. dessen Zinndoppelsalze gewonnen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blätterigen, gelben Krystallen, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Monochlorchinonchlorimid verhalten, bei 67 bis 68° schmelzen und sich unter Bildung kohligter Massen bei 170° zersetzen. — Wie das Chinonchlorimid durch schweflige Säure in p-Amidophenolsulfosäure<sup>1)</sup>, so wird *Chlorchinonchlorimid* durch dieses Reagens in *Monochloramidophenolsulfosäure* übergeführt. Diese Säure bildet sich, jedoch nur langsam, wenn man Chlorchinonchlorimid mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und schweflige Säure einleitet. Vortheilhafter lässt man jedoch saures schwefligsaures Natrium auf eine Mischung von Chlorchinonchlorimid und Wasser in einem dickwandigen, fest verschlossenen Kolben in der Kälte einwirken, filtrirt die entstandene Chloramidophenolsulfosäure ab und wäscht dieselbe mit kaltem Wasser aus. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in weissen, verfilzten Nadeln, in kochendem, verdünntem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, nicht dagegen in Aether, Benzol und Chloroform. Die zuerst erhaltenen Nadeln von Chloramidophenolsulfosäure verwandeln sich bei längerem

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 667 f.; f. 1880, 733.

Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig und läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren; durch Kochen mit Säuren, ebenso bei Anwendung eines Brom - Ueberschusses bei ihrer Darstellung wird sie unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. *Chlorwasserstoffsäures p-Diazochlorbromphenol*,  $C_6H_2ClBrOH-N=NCl$ , durch Eintragen des Diazokörpers in warme Salzsäure dargestellt, krystallisiert in langen, weissen Nadeln und muß mit Aether ausgewaschen werden, da es sich an feuchter Luft unter Wasseraufnahme zersetzt. *Chlorwasserstoffsäures p-Diazochlorbromphenol-Platinchlorid*,  $(C_6H_2ClBrOH-N=NCl)_2 \cdot PtCl_4$ , fällt auf Zusatz von Platinchlorid aus der salzsauren Lösung des Diazochlorbromphenols in gelben Schüppchen nieder und ist durch Wasser leicht zersetzbar. — Da nach den Arbeiten von Faust und Müller<sup>1)</sup>, Armstrong<sup>2)</sup> und Seifart<sup>3)</sup> den beiden Körpern, welche als Ausgangsmaterial dienten, nämlich dem Chlornitrophenol ( $OH:Cl:NO_2$ ) die Constitution 1 : 2 : 4 und dem Dichlornitrophenol ( $OH:Cl:NO_2:Cl$ ) die Stellung 1 : 2 : 4 : 6 zukommt, so ergibt sich auch für das *Monochlorchinonchlorimid* ( $O:Cl:NCl$ ) die Stellung 1 : 2 : 4, für das *Dichlorchinonchlorimid* ( $O:Cl:NCl:Cl$ ) die Stellung 1 : 2 : 4 : 6 und für die *Monochloramidophenolsulfosäure* ( $OH:Cl:NH_2:SO_3H$ ) die Structur 1 : 2 : 4 : 6, da sich diese Säure sowohl aus dem Dichlorchinonchlorimid, wie aus dem Monochlorchinonchlorimid erhalten läßt.

F. Lampert<sup>4)</sup> berichtete über die Darstellung von Derivaten des *Trichlor-p-amidophenols*, welches Er nach der Vorschrift von Schmitt und Andresen<sup>5)</sup> aus salzsaurem p-Amidophenol gewann. Beim Auflösen des salzsauren Trichlor-p-amidophenols in Wasser hinterblieb ein Rückstand, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, als ein Gemenge von *Tetrachlorhydrochinon* mit wenig *Trichlorhydrochinon* erkannt wurde, da er sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*) überführen liefs. Das Tetrachlorhydrochinon (resp. Trichlorhydrochinon) kann entweder direct durch die Einwirkung von Chlor

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 392 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 472. — <sup>3)</sup> JB. f. 1869, 434. —

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 371. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, 545.



auf die salzsaure Lösung des p-Amidophenolchlorhydrats entstanden oder es kann das anfangs gebildete Trichlorhydrochinon durch das anhaltende Eindampfen mit concentrirter Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon übergegangen sein. Das Trichlor-p-amidophenol von Schmitt und Andresen ist identisch mit dem Trichlor-p-amidophenol, welches Hirsch<sup>1)</sup> aus Chinonchlorimid dargestellt hat. Die oben erwähnte wässrige Lösung des Trichlor-p-amidophenolchlorhydrats wurde von einer rothen, flockigen Masse (Tetrachlorhydrochinon) abfiltrirt, mit der gleichen Menge Alkohol vermischt und salpetrige Säure eingeleitet, wodurch *Trichlordiazophenol*,  $C_6HCl_3=[-N=N-O-]$ , in goldgelben Nadelchen ausfällt. Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig, verharzt bei längerem Kochen mit Wasser nur theilweise, entzündet sich bei 137° und löst sich schwer in heißem Alkohol und Benzol, gar nicht in Aether. Wird Trichlordiazophenol mehrere Stunden am Rückflusskühler mit wasserfreiem Alkohol gekocht, so entsteht unter starker Stickstoffentwicklung und Bildung von Acetaldehyd ein *Trichlorphenol*,  $C_6H_2Cl_3OH$ . Nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt ist, wird das Product mit Wasserdampf behandelt, wobei das Trichlorphenol theils als weiße Nadeln, theils als ein in der Vorlage erstarrendes Oel übergeht. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man es rein in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Dieses Trichlorphenol ist löslich in Eisessig, Aether, Alkohol und Petroleumäther, besitzt einen stark anhaftenden phenolartigen Geruch, schmilzt bei 53 bis 54° und siedet bei 252 bis 253°. Sein *Natriumsalz* krystallisirt in weissen, monoklinen Prismen, aus der Lösung des *Ammonsalzes* (gelblich gefärbte Nadeln) fällt salpetersaures Silber ein gelbes *Silbersalz*. Salzsäure scheidet das Trichlorphenol aus seiner alkalischen Lösung unverändert ab. — *Trichlorphenetol*,  $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$ , entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Trichlorphenols mit Aethyljodid als eine klare, ölige Flüssigkeit, welche constant bei 245 bis 246° siedet. — *Acetyltrichlorphenol*,  $C_6H_2Cl_3OC_2H_5O$ , läßt

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 502; f. 1880, 732 (siehe auch die Anmerkung daselbst).

sich durch zweistündiges Erhitzen von Trichlorphenol mit Acetylchlorid gewinnen. Das überschüssige Acetylchlorid wird durch Wasser zersetzt, dann wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und rectificirt. Die Acetylverbindung ist ein farbloses Oel, welches bei 258 bis 259° siedet. Das obige *Trichlorphenol* (Schmelzpunkt 53 bis 54°) aus Trichlor-diazophenol wurde mit dem bereits von Chandelon<sup>1)</sup> aus Phenol und alkalischer Hypochloritlösung, von Laurent<sup>2)</sup> sowie von Faust<sup>3)</sup> aus Phenol und Chlor dargestellten *Trichlorphenol* der Constitution  $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{[2,4,6]})$  verglichen und zu diesem Zwecke letzteres nach der Vorschrift von Faust dargestellt. Dieses, durch Chlorirung von Phenol erhaltene *Trichlorphenol* schmilzt bei 68° und siedet bei 243,5 bis 244,5°, sein *Trichlorphenetol* krystallisirt in weißen Prismen, welche bei 43 bis 44° schmelzen. Auch gegen salpetrige Säure (resp. Salpetersäure) verhalten sich beide Trichlorphenole verschieden. Während das Trichlorphenol aus Phenol in alkoholischer Lösung zu *Dichlorchinon* oxydirt wird<sup>4)</sup>, liefert das Trichlorphenol aus Trichlor-diazophenol sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung desselben<sup>5)</sup>, wie auch beim gelinden Erwärmen mit starker Salpetersäure ein *Trichlornitrophenol*,  $C_6HCl_3OHNO_2$ , welches aus Alkohol in weißen, stark gelb färbenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, ihr Staub greift die Schleimhäute stark an, sie schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Trichlorphenol vom Schmelzpunkte 53 bis 54° geht beim Behandeln mit starker rauchender Salpetersäure in *Trichlorchinon* über. Als Zwischenproduct entsteht das erwähnte Trichlor-p-nitrophenol, welchem eine der Formeln  $C_6H(OH_{[1]}, Cl_{[2,3,6]}, NO_2_{[4]})$  oder  $C_6H(OH_{[1]}, Cl_{[2,3,5]}, NO_2_{[4]})$  zukommen muß. *Trichlornitrophenetol*,  $C_6HCl_3NO_2OC_2H_5$ , entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf *Trichlor-p-nitrophenolnatrium*; es krystallisirt in langen,

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 671 f.; f. 1883, 897 f. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 209. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1867, 613. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1867, 614. — <sup>5)</sup> Nach dem Verfahren von Weselsky, JB. f. 1870, 629.

weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 68 bis 69°. — Das durch directe Chlorirung von Phenol gewonnene *Trichlorphenol* wurde mit Phosphorpentachlorid etwa 36 Stunden lang im Rohr auf 210 bis 220° erhitzt und das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei ein gelbliches Oel ausfiel. Demselben liefs sich durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium das unzersetzte Trichlorphenol entziehen, sowie der krystallinisch erstarrende Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisiren. Es entsteht derart unsymmetrisches *Tetrachlorbenzol*,  $C_6H_2Cl_4$ <sub>[1,2,4,6]</sub>, schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 50 bis 51° und dem Siedepunkte 238 bis 240°, welche mit Wasserdampf flüchtig sind. Somit ist für das Trichlorphenol vom Schmelzpunkte 68°<sup>1)</sup> die Constitution  $C_6H_2(OH$ <sub>[1]</sub>,  $Cl_3$ <sub>[2,4,6]</sub>) nochmals bewiesen. — Das mit diesem Körper isomere Trichlorphenol (Schmelzpunkt 53 bis 54°) aus Trichlordiazophenol liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur *Trichlorphenylphosphorsäureäther*, bei höherer Temperatur (210 bis 220°) *Pentachlorbenzol* (Schmelzpunkt 85 bis 86°). — Welche der beiden Structurformeln  $C_6H_2(OH$ <sub>[1]</sub>,  $Cl_3$ <sub>[2,3,5]</sub>) oder  $C_6H_2(OH$ <sub>[1]</sub>,  $Cl_3$ <sub>[2,3,6]</sub>) diesem Trichlorphenol zukommt, konnte einstweilen noch nicht entschieden werden. — *Trichlordiazophenolsulfosaures Natrium* entsteht beim Eintragen von Trichlordiazophenol in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefligsaurem Natrium und scheidet sich beim Erkalten der tiefgelb gefärbten Flüssigkeit in gelben Nadeln aus. Salzsäure zersetzt das in möglichst wenig Wasser gelöste Natriumsalz unter Bildung der *Trichlordiazophenolsulfosäure*,  $C_6HCl_3=[-N=NSO_3H, -OH]$ , einer krystallinischen gelben Substanz. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wird durch Chlorbaryum ein krystallinisches, rothgelbes *Baryumsalz* gefällt. Sowohl dieses Salz wie die Säure zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion. — Beim Uebergießen mit Jodwasserstoffsäure geht das Trichlordiazophenol in *Trichlorjodphenol*,  $C_6HCl_3JOH$ , über. Das Reactionsproduct wurde mehrmals mit schwefliger Säure ausgekocht, mit Thierkohle entfärbt und sechsmal aus

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 965 f. (Daccomo).

sehr verdünntem Alkohol, welcher unter  $0^{\circ}$  abgekühlt war, umkrystallisirt. Die Verbindung erscheint in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte  $79$  bis  $80^{\circ}$  und liefert, mit Aethyljodid in alkoholischer Lösung erhitzt, *Trichlorjodphenetol*,  $C_6HCl_3JO C_2H_5$ , gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte  $60$  bis  $61^{\circ}$ . — Leitet man über Trichlorjodphenetol Chlorgas, so entsteht nicht Tetrachlorphenol, sondern *Pentachlorphenol* (*Perchlorphenol*<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkte  $186$  bis  $187^{\circ}$ .

Die Mittheilung von A. Smolka<sup>2)</sup> über einige neue *Pikrate* ist auch in einer anderen Zeitschrift<sup>3)</sup> veröffentlicht worden.

C. Willgerodt und M. Ferko<sup>4)</sup> erhielten *Mononitroanisole* und *Mononitrophenetole* nach der für die Gewinnung von Anisol und Phenetol von Kolbe<sup>5)</sup> angegebenen Methode, indem Sie die Alkalisalze der Mononitrophenole mit einem Ueberschuß von methyl- resp. äthylschwefelsaurem Alkali bei Gegenwart von Alkohol bis auf  $200^{\circ}$  erhitzten. Die entstandenen Aether wurden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Destillation mit Wasserdampf in sehr reinem Zustande erhalten. Der Schmelzpunkt des *p-Mononitroanisols*<sup>6)</sup> wurde bei  $54^{\circ}$  (bisherige Angabe  $51^{\circ}$ ), derjenige des *p-Mononitrophenetols*<sup>7)</sup> bei  $60^{\circ}$  (bisherige Angabe  $57$  bis  $58^{\circ}$ ) gefunden. Das *o-Mononitroanisol* und das *o-Mononitrophenetol* wurden ölförmig erhalten.

A. Claus und H. Schweitzer<sup>8)</sup> haben *Chloride* von *Kresolen* und *Toluchinonen* dargestellt. Nach dem früher von Claus und Riemann<sup>9)</sup> angegebenen Verfahren wurde nunmehr *Dichlor-o-kresol* auch aus reinem *o-Kresol* gewonnen. Das reine *Dichlor-o-kresol* besitzt die bereits<sup>10)</sup> für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften; es schmilzt bei  $54^{\circ}$  und bildet mit Ammoniak kein krystallisirendes Salz. Bei der Oxydation durch Chromsäure in Eisessiglösung entsteht aus dem *Dichlor-o-kresol* ein Gemenge von *Dichlortoluchinon* und *Trichlortoluchinon*, während früher<sup>10)</sup> nur letzterer Körper gefunden wurde. Dieses *Dichlor-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 394 f.; f. 1885, 1233 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1240. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1323. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 152. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 892 f. — <sup>6)</sup> JB. f. 1878, 549. — <sup>7)</sup> JB. f. 1878, 502. — <sup>8)</sup> Ber. 1886, 927. — <sup>9)</sup> JB. f. 1889, 925. — <sup>10)</sup> JB. f. 1883, 926.

toluchinon ist mit einem der Dichlortoluchinone, welche aus o- oder m-Kresol durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten werden, nicht identisch, da das aus demselben dargestellte Dichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen flüchtig, das aus dem Einwirkungsproduct von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf o-Kresol durch Reduction mit schwefliger Säure erhaltene Dichlortoluhydrochinon aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. — Wird Dichlor-o-kresol in wässriger Lösung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, ein Ueberschufs von Schwefelsäure vermieden und nur so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist, so entsteht viel *Monochlortoluchinon*,  $C_7H_5ClO_2$ , gelbe Nadeln, welche bei  $90^\circ$  schmelzen, sich leichter in heißem wie in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen, unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure behandelt, geht Monochlortoluchinon in *Monochlortoluhydrochinon*,  $C_7H_7ClO_2$ , über, welches aus Aether in farblosen, langen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $115^\circ$  krystallisirt, sich unzersetzt sublimiren läßt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — Für das *Dichlor-o-kresol* ist die Formel  $C_6H_2 \equiv [=Cl_{2[1,6]}, -CH_{3[8]}, -OH_{[4]}]$  ziemlich wahrscheinlich, die Richtigkeit derselben muß jedoch durch weitere Versuche entschieden werden. — Beim Chloriren <sup>1)</sup> von m-Kresol entsteht immer nur ein *Dichlor-m-kresol*, farblose Nadeln, welche constant bei  $46^\circ$  schmelzen. Dasselbe wird von kaltem Wasser fast gar nicht, von heißem etwas leichter aufgenommen, in den übrigen gebräuchlichen Mitteln löst es sich sehr leicht. Wird Dichlor-m-kresol mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so bilden sich geringe Mengen eines krystallisirten, sehr unbeständigen *Ammoniaksalzes* dieses Dichlorkörpers. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht aus dem Dichlor-m-kresol ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes Gemenge von viel *Dichlortoluchinon* mit wenig *Trichlortoluchinon*, welches, mit schwefliger Säure reducirt, in ein

<sup>1)</sup> Nach der JB. f. 1883, 925 angegebenen Methode.

Gemisch von *Dichlor-* und *Trichlortoluhydrochinon*, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $174^{\circ}$ , übergeht. Oxydirt man aber Dichlor-m-kresol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in wässriger Lösung, so bildet sich reines *Dichlortoluchinon*,  $C_7H_4Cl_2O_2$ , gelbe, glänzende Krystallblättchen, welche bei  $103^{\circ}$  unter theilweiser Sublimation schmelzen. Das daraus durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehende *Dichlortoluhydrochinon* krystallisirt in farblosen Krystallnadeln, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Dichlor-m-kresol verhalten, bei  $171^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Nach E. Nölting<sup>1)</sup> läßt sich *Trinitro-m-kresol*<sup>2)</sup> leicht aus *m-Toluidin* durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindung mit Salpetersäure erhalten.

C. Vulpius<sup>3)</sup> hielt einen sehr interessanten Vortrag über die Synthese des *Thallins* (*Tetrahydro-p-chinanisol*<sup>4)</sup>), welchem entnommen sei, daß bis jetzt das *schwefelsaure*, *weinsaure* und *gerbsaure Thallin* therapeutische Verwendung in größerem Maßstabe gefunden haben.

Anläßlich einer Untersuchung von Eijkmann<sup>5)</sup>, welcher in dem ätherischen Oele der Blätter von *Illicium religiosum* außer anderen Substanzen auch *Eugenol* und *Shikimol* gefunden hatte, welches letztere mit dem *Safrol*<sup>6)</sup> identisch ist, hat Th. Poleck<sup>7)</sup> Seine Untersuchung<sup>8)</sup> des Safrols wieder aufgenommen, da Eijkmann aus dem Shikimol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonylsäure erhielt, welche Säure Schiff<sup>9)</sup> bei der Oxydation des Safrols nicht auffand. Poleck fand, daß bei der Oxydation von Safrol in der Kälte mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 40) neben Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure auch *Piperonylsäure*, allerdings nur in geringer Menge, entsteht. Durch wiederholte Behandlung mit Kaliumpermanganat konnte die Piperonylsäure nicht in Oxalsäure übergeführt werden. Die früher über die Constitution des Safrols ausgesprochene An-

1) Ber. 1886, 136. — 2) JB. f. 1881, 565; f. 1882, 685; f. 1885, 1269. —

3) Arch. pharm. [3] 24, 777. — 4) JB. f. 1885, 1248 f. — 5) JB. f. 1885, 1817 f. — 6) JB. f. 1869, 788. — 7) Ber. 1886, 1094. — 8) JB. f. 1884, 1469. — 9) JB. f. 1884, 1468.

sicht<sup>1)</sup> kann daher nicht aufrecht erhalten werden, sondern es erscheint die von Eijkmann für das Safrol aufgestellte Formel  $C_6H_3 \equiv [-O-CH_2-O-, -C_3H_5]$  als die richtige, so daß also das Safrol als der *Methylenäther eines dihydroxylierten Allylbenzols* aufzufassen ist. Mit dieser Formel stimmt auch eine von Muraoka bestimmte *Molekularrefraction* des *Shikimols* (*Safrols*) gut überein.

M. Fileti<sup>2)</sup> stellte das *o-Isopropylphenol*<sup>3)</sup> und mehrere Derivate desselben dar. Zur Gewinnung des o-Isopropylphenols verfährt man zweckmässig folgendermassen: 10 g Cumidin werden in 120 ccm Wasser vertheilt, mit 35 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,30) versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Sulfats erhitzt. Dann wird durch Schnee und etwas Salz gekühlt und unter beständigem Schütteln Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, wobei die Temperatur immer unter 10° bleiben muß. Sobald nur noch wenig rothbraunes Sulfat vorhanden ist, hört man mit dem Zuleiten des Gases auf, schüttelt stark bis zur Verharzung des unangegriffenen Salzes und zersetzt die Diazoverbindung durch Wasser (200 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einigen Stunden zieht man das entstandene o-Isopropylphenol mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, verdunstet das Lösungsmittel und destillirt den Rückstand. In den bis 230° übergehenden Antheilen ist das o-Isopropylphenol enthalten. Nach mehrmaligem Rectificiren des Destillates geht fast Alles bei 210° über. Die Ausbeute beträgt bei richtiger Ausführung des Verfahrens, 60 bis 65 Proc. der theoretischen Menge. Anstatt der salpetrigen Säure kann man auch salpetrigsaures Kalium anwenden, man arbeitet dann am besten in salzsaurer Lösung. Das frisch dargestellte o-Isopropylphenol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Lichteinwirkung schnell erst gelb, dann roth gefärbt wird und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es siedet bei 212 bis 212,5° (corr.), hat ein specifisches Gewicht von 1,01243 bei 0°

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1469. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 113. — <sup>3)</sup> JB. f. 1880, 664 (Fileti, Cumophenol); f. 1879, 519; f. 1880, 663 (Spica, o-Cumophenol, flüssiges Cumophenol).



(bezogen auf Wasser von 4°); sein Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 100° ist gleich 0,0009138. Das so gewonnene o-Isopropylphenol erstarrte auch beim Abkühlen auf —35° nicht, während ein Präparat früherer Darstellung<sup>1)</sup> in einer Kältemischung von Salz und Schnee in Krystallen vom Schmelzpunkte 8 bis 10° erhalten worden war und durch öfter wiederholte Abkühlung der zuerst erstarrenden Antheile der Schmelzpunkt der Krystalle auf 15 bis 16° erhöht werden konnte<sup>2)</sup>. Der Grund dieses verschiedenen Befundes kann noch nicht angegeben werden. Das reine o-Isopropylphenol löst sich leicht und vollständig in Kalilauge und kann durch Aether der alkalischen Lösung theilweise entzogen werden. Mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit giebt es die Liebermann'sche Reaction<sup>3)</sup>. Das *Acetylderivat*,  $C_6H_4(C_3H_7, OC_2H_5O)$ , entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf o-Isopropylphenol und ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 228,7° (corr.) siedet und durch Wasser nicht zersetzt wird. Der *Methyläther*,  $C_6H_4(C_3H_7, OCH_3)$ , eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 198 bis 199° (corr.), kann durch Erhitzen des Phenols mit Kaliumhydrat, Methylalkohol und Methyljodid erhalten werden. Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther*,  $C_6H_4(C_3H_7, OC_2H_5)$ , eine farblose, sehr bewegliche und lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 208,6 bis 209,6° (corr.). Spica<sup>4)</sup> gab als Siedepunkt des Aethyläthers 213° an; wahrscheinlich war Sein Präparat durch p-Isopropylphenol-Aethyläther verunreinigt. Fileti hält trotzdem sein *o-Isopropylphenol* für identisch mit dem o-Cumophenol (o-Isopropylphenol) von Spica<sup>4)</sup>. — *Mono-brom-o-isopropylphenol*,  $C_6H_3 \equiv [-C_3H_7]_{[6]}, -OH_{[1]}, -Br_{[4]}$ , bildet sich durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf o-Isopropylphenol in eisessigsaurer Lösung. Das Brom wird ebenfalls in Essigsäure gelöst und tropfenweise der abgekühlten Lösung des Phenols zugesetzt. Das Rohproduct ist mit Wasserdampf zu

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 664. — <sup>2)</sup> Auch Spica (JB. f. 1879, 519) konnte sein o-Cumophenol (o-Isopropylphenol) durch Abkühlen nicht zum Erstarren bringen. — <sup>3)</sup> JB. f. 1874, 454. — <sup>4)</sup> JB. f. 1879, 519.

destilliren, wonach das mit dem Wasser übergehende Oel beim Trocknen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das Monobrom-o-isopropylphenol bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 47 bis 49°. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln und siedet gegen 250° unter theilweiser Zersetzung. Der *Methyläther des Monobrom-o-isopropylphenols* ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist und bei 250,4 bis 251,4° (corr.) siedet. — *Dibrom-o-isopropylphenol*,  $C_6H_3 \equiv [-C_3H_7_{[6]}, -OH_{[1]}, =Br_2_{[2,4]}]$ , entsteht sowohl beim gelinden Erwärmen der essigsauren Lösung des Monobromderivates mit der theoretischen Menge Brom, als auch direct durch Einwirkung der theoretischen Menge Brom auf o-Isopropylphenol. Im zweiten Falle muß während der Reaction gekühlt werden. Das Dibrom-o-isopropylphenol ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte gelb färbt, bei —30° nicht fest wird und sich bei der Destillation vollständig zersetzt. Beim Nitriren liefert es ein *Monobrom-nitroisopropylphenol* vom Schmelzpunkte 87 bis 88°. Der *Methyläther des Dibrom-o-isopropylphenols* ist eine zähe, farblose Flüssigkeit, welche unzersetzt bei 278 bis 280° siedet. Zur Darstellung des *Nitroso-o-isopropylphenols*,  $C_6H_3 \equiv [-C_3H_7_{[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{[4]}]$ , vertheilt man 4 g o-Isopropylphenol in Wasser, setzt verdünnte Kalilauge bis zur vollständigen Lösung des Phenols zu, dann eine Lösung von Kaliumnitrit (4 g in 2500 ccm Wasser) und schliesslich verdünnte Schwefelsäure (3 : 100) bis zur sauren Reaction. Das Nitrosoderivat fällt in weissen Flocken aus; es ist indessen wenig beständig und verharzt leicht. Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydirt, geht es in p-Mononitro-o-isopropylphenol,  $C_6H_3 \equiv [-C_3H_7_{[6]}, -OH_{[1]}, -NO_2_{[4]}]$  (Schmelzpunkt 86°), über. Dasselbe Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von o-Isopropylphenol neben unreinem o-Mononitro-o-isopropylphenol. Die p-Verbindung ist fest und mit Wasserdampf nicht flüchtig; die o-Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig und wahrscheinlich flüssig. Das p-Mononitro-o-isopropylphenol krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, farblosen oder schmutzig weissen Nadeln, es ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln,

wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Auch von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es aufgenommen; beim Verdampfen der roth gefärbten Lösungen scheiden sich die entsprechenden Salze ab. — *p-Monobrom-o-nitro-o-isopropylphenol*,  $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{2[2]}, -Br_{[4]}]$ , bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf reines p-Brom-o-isopropylphenol in eisessigsaurer Lösung. Es krystallisirt in feinen, sehr langen, lebhaft gelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei  $33^\circ$ . In den üblichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. — *o-Monobrom-p-nitro-o-isopropylphenol*,  $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -Br_{[2]}, -NO_{2[4]}]$ , durch Bromiren des obigen p-Nitro-o-isopropylphenols (Schmelzp.  $86^\circ$ ) in eisessigsaurer Lösung dargestellt, bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei  $87$  bis  $88^\circ$  schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser fast unlöslich, in verdünntem Alkohol aber löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-o-isopropylphenol. — Erhitzt man o-Isopropylphenol acht Stunden lang mit Natrium in einem Strome von feuchter Kohlensäure auf  $150^\circ$  <sup>1)</sup>, zieht mit Wasser aus, fällt mit Salzsäure, digerirt mit Ammoniumcarbonat, entfernt das unveränderte Phenol durch Ausschütteln mit Aether und fällt die wässrige Lösung nochmals mit Salzsäure, so erhält man ein Gemenge von o-Isopropylphenolmono- und -dicarbonsäure. Durch Behandeln mit Chloroform, in welchem die Monoverbindung löslich ist, lassen sich beide Säuren trennen. Die *o-Isopropylphenolmonocarbonsäure*,  $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -COOH_{[2]}]$ , krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte  $71$  bis  $72^\circ$ , welche sich am Lichte violett färben. Sie ist unzersetzt destillirbar und mit Wasserdampf flüchtig. In Wasser ist sie wenig löslich, leicht dagegen in den anderen üblichen Lösungsmitteln, sowie in Chloroform. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisensalze sehr intensiv blauviolett gefärbt. Von den Salzen der Säure sind das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* amorph, das *Silbersalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen, mikro-

1) Vgl. JB. f. 1859, 309; f. 1860, 291.

skopischen Nadeln, welche sich am Lichte leicht zersetzen. — Die *o*-Isopropylphenoldicarbonsäure,  $C_6H_2 \equiv [-C_3H_7_{[6]}, -OH_{[1]}, -COOH_{[2]}, -COOH]$ , ist, wie erwähnt, in Chloroform unlöslich und scheidet sich aus verdünnter Essigsäure in schwach röthlich gefärbten Flocken aus. Sie schmilzt bei etwa  $295^\circ$ . Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Säure kirschroth. — *o*-Isopropylphenolglycolsäure,  $C_6H_4 = [-C_3H_7_{[2]}, -OCH_2COOH_{[1]}]$ , wird durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf *o*-Isopropylphenol gewonnen; es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte  $130$  bis  $131^\circ$ . Von den Salzen der Säure wurden das *Baryum*-, *Silber*-, *Blei*- und *Kupfersalz* dargestellt. — Der *neutrale Phosphorsäureäther des o*-Isopropylphenols,  $PO(OC_6H_4C_3H_7)_3$ , entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des *Monobromcumols*, welches man beim Zusammenbringen von *o*-Isopropylphenol (4 Mol.) mit Phosphor-pentabromid (1 Mol.) erhält. Nachdem die Umsetzung durch Erhitzen zu Ende geführt ist, wird das Monobromcumol im Wasserdampfstrom abdestillirt, der Rückstand mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, mit Aether ausgezogen und im Vacuum destillirt. Der neutrale Phosphorsäureäther ist eine zähe gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen nicht erstarrt und unter 280 mm Druck unzersetzt bei  $375$  bis  $380^\circ$  siedet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Das unreine, durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene *o*-Monobromcumol,  $C_6H_4 = [-C_3H_7_{[1]}, -Br_{[2]}]$ , wird mit Potaschelösung gewaschen, rectificirt und so als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte  $205$  bis  $207^\circ$  (corr.) gewonnen.

A. Peratoner<sup>1)</sup> untersuchte das Verhalten des *Mono*- und des *Dibrom-o-isopropylphenol-Methyläthers*<sup>2)</sup> bei der Oxydation. — Bei der Darstellung des *o*-Isopropylphenols<sup>3)</sup> entsteht, wahrscheinlich durch Einwirkung von Salzsäure auf die Diazoverbindung des Cumidins, als Nebenproduct *Monochlorcumol*,  $C_9H_{11}Cl$ , eine in Kaliumcarbonat unlösliche, farblose, sehr bewegliche und

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 420. — <sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung (Fileti). — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1250.

lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte  $191^{\circ}$ . — Je 5 g reiner *Monobromisopropylphenol-Methyläther*<sup>1)</sup> wurden zwei bis drei Tage lang mit 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,30 behandelt, dann wurde Wasser zugesetzt und die in geringer Menge abgeschiedene feste Substanz von der salpetersauren Lösung getrennt. Dieser Körper wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann aus der alkalischen, wässerigen Lösung durch Salzsäure eine flockige Säure ausgefällt, welche erst aus Wasser, dann aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umzukrystallisiren war; sie ist als eine nicht ganz reine *Dibrommethylsalicylsäure*,  $C_6H_2 \equiv [-COOH, -OCH_3, =Br_2]$ , anzusehen. Die Säure krystallisirte in Flocken, welche aus farblosen Nadelchen bestanden, schmolz der Hauptmenge nach bei  $183$  bis  $184^{\circ}$  und lieferte, mit Methylalkohol und Salzsäure ätherificirt, einen *Methyläther* vom Schmelzpunkte  $53^{\circ}$ , welcher mit dem Methyläther der bei  $193$  bis  $194^{\circ}$  schmelzenden *Dibrommethylsalicylsäure*<sup>2)</sup> identisch war. Aus der salpetersauren Lösung des Oxydationsproductes (siehe oben) liefs sich eine *Monobrommononitromethylsalicylsäure*,  $NO_2-C_6H_2 \equiv [-COOH, -OCH_3, -Br]$ , deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle bei  $153$  bis  $154^{\circ}$  lag, gewinnen. Der grösste Theil des Monobromisopropylphenol-Methyläthers wird bei der Oxydation zerstört, die wohl zuerst entstehende Monobrommethylsalicylsäure geht durch das bei Gegenwart von Salpetersäure auftretende freie Brom in Dibrommethylsalicylsäure über, wie sich durch einen directen Versuch mit reiner Monobrommethylsalicylsäure<sup>3)</sup> beweisen liefs. Bei der Oxydation des *Dibromisopropylphenol-Methyläthers*<sup>4)</sup> auf die angegebene Weise entstand als einziges Oxydationsproduct *Dibrommethylsalicylsäure* (Schmelzpunkt  $191$  bis  $194^{\circ}$ ). Die Constitution des *Dibrom-o-isopropylphenols*<sup>5)</sup> ist demnach  $C_6H_2 \equiv [-C_3H_7[1], -OH[2], =Br_2[3,5]]$ .

S. Lustig<sup>6)</sup> stellte einige neue Abkömmlinge des Carva-

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1252. — <sup>2)</sup> Siehe diesen JB.: aromatische Säuren (Peratoner). — <sup>3)</sup> Daselbst. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1252. — <sup>5)</sup> Daselbst. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 11.

*crols*<sup>1)</sup> dar. Zur Gewinnung des letzteren verdünnte Er 50 g *Carvol*<sup>2)</sup> mit 50 g käuflichem Kümmelöl, setzte 12 g glasige Phosphorsäure zu und erhitze drei bis vier Stunden lang am Rückflusskühler. Das filtrirte Oel wurde destillirt, und aus den zwischen 232 bis 237° übergehenden Antheilen desselben reines Carvacrol vom Siedepunkte 236° gewonnen. *Carvacrolnatrium*,  $C_{10}H_{13}ONa$ , welches durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung von Carvacrol in dem vier- bis fünffachen Volum Petroleumäther entsteht, ist ein weißes krystallinisches Pulver, das aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. *Aethylcarvacrol*,  $C_{10}H_{13}OC_2H_5$ , bildet sich durch Erhitzen von 10,636 g Carvacrolnatrium mit 9,65 g Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade. Das hellgelbe Reactionsproduct wird dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das bei 235° siedende Aethylcarvacrol besitzt öartige Consistenz und einen an Carotten erinnernden Geruch; es ist leichter als Wasser. *Benzoylcarvacrol*,  $C_{10}H_{13}OC_7H_5O$ , entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Carvacrol und Benzoylchlorid im Rohr auf dem Wasserbade. Die dunkelbraune Masse wurde mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet. Das Benzoylcarvacrol ist ein dickflüssiges, gelbgrün gefärbtes Oel, welches sich bei der Destillation über 260° zersetzt. — Das aus äquivalenten Mengen Carvacrol und Acetylchlorid erhaltene *Acetylcarvacrol*,  $C_{10}H_{13}OC_2H_5O$ , ist eine farblose Flüssigkeit. — Zur Umwandlung des Carvacrols in einen Oxyaldehyd nach der von Reimer und Tiemann<sup>3)</sup> entdeckten Reaction wurden 20 g Carvacrol, 60 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser auf 50 bis 60° erwärmt und dann 16 g Chloroform zugesetzt. Nachdem die Umsetzung durch halbstündiges Kochen beendet war, wurde durch Salzsäure ein dunkelbraunes Oel abgeschieden und sodann Wasserdampf eingeleitet, wobei ein auf dem Wasser schwimmendes Oel — unzersetztes Carvacrol — und eine schwere, sich unter dem

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 430 f.; f. 1878, 639, 809. — <sup>2)</sup> JB. f. 1873, 430 f.; f. 1876, 455 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 485.

Wasser ansammelnde öartige Flüssigkeit überdestillirten. Letztere wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die bei der Analyse des so erhaltenen *p*-Carvacrotinaldehyds sich ergebenden Zahlen stimmten annähernd auf die Formel  $C_{10}H_{12}=[-OH, -CHO]$ . Der Aldehyd ist ein hellgelbes Oel, dessen alkoholische Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirt. Versetzt man denselben mit alkoholischer Eisenchloridlösung, so entsteht eine tief dunkelgrüne Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig, für sich allein kann sie nicht unzersetzt destillirt werden. Der bei Gewinnung des Aldehyds hinterbleibende Destillationsrückstand, ein dickflüssiges, harzartiges Oel, enthält lange, nadelförmige Krystalle von *p*-Carvacrotinsäure. Dieselbe Säure bildet sich auch beim Stehen des Aldehyds an der Luft oder in grösserer Menge durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf denselben. Aus der vom Mangandioxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure sehr lange, dünne, schneeweiße Nadeln ab, welche durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Die *p*-Carvacrotinsäure,  $C_{10}H_{12}=[-OH, -COOH]$ , welche auch durch Behandlung des Aldehyds mit alkoholischem Kali entsteht, schmilzt bei  $80^{\circ}$  und löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Sie ist sublimirbar, mit Wasserdämpfen flüchtig und wird durch alkoholische Eisenchloridlösung grün gefärbt. Mit der von Kekulé<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Carvacrol erhaltenen Carvacrotinsäure, welche bei  $136^{\circ}$  schmilzt und durch alkoholische Eisenchloridlösung violett gefärbt wird, ist sie isomer; die beiden Säuren verhalten sich zu einander, wie die Salicylsäure zur p-Oxybenzoësäure, weshalb die von Lustig erhaltene Carvacrotinsäure und der Carvacrotinaldehyd als Paraverbindungen zu bezeichnen sind.

Der Inhalt einer Abhandlung von O. Widmann<sup>2)</sup> „über die Propylgruppe des Thymols“ ist bereits<sup>3)</sup> mitgetheilt worden.

In einer unter dem Titel: „Umwandlung des Thymols in Carvacrol“ veröffentlichten Abhandlung beschrieb G. Mazzara<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 431. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 245. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1274. —

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 191.



die Darstellung einiger Abkömmlinge des *Cymols*. — *Monobromdinitrocymol*,  $C_6H(NO_2)_2CH_3C_3H_7Br$ ,<sup>1)</sup> wurde durch allmähliches Eingießen von *Monobromcymol*<sup>2)</sup> in rauchende Salpetersäure gewonnen. Das durch Wasser aus dem Reactionsproducte abgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, welcher mit Potaschelösung gewaschen und entweder durch Behandeln mit Petroleumbenzin oder Aether oder durch Destillation im Wasserdampfstrom in einen ölförmigen flüssigen und einen krystallinischen festen Antheil getrennt werden kann. Letzterer besteht aus dem Bromdinitrocymol, welches aus kochendem Alkohol beim Abkühlen in kleinen, gelben, nach Moschus riechenden Nadeln vom Schmelzpunkte  $94^\circ$  krystallisirt. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Zink und Salzsäure zu *Monobromdiamidocymol* reducirt, dessen Chlorhydrat durch Eisenchlorid zu einer Mischung von *Bromoxythymochinon* und *Dioxythymochinon* oxydirt wird. — Der mit Wasserdämpfen flüchtige und in Petroleumbenzin lösliche, flüssige Antheil des Einwirkungsproductes von Salpetersäure auf Bromcymol bestand aus *Monobromnitrocymol*,  $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, NO_2, Br)$ , einem gelben Oele, welches auch bei langem Abkühlen nicht erstarrte, schwerer wie Wasser war und stark nach Moschus roch. — *Monobromamidocymol*,  $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, NH_2, Br)$ , läßt sich darstellen, wenn man Bromnitrocymol mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Reactionsproduct (perlmutterglänzende Blättchen) mit Natriumcarbonat oder Natriumhydrat zersetzt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf abdestillirt. Das Bromamidocymol ist ein rothes Oel, welches sich bald braunviolett färbt und, ebenso wie sein Chlorhydrat und Sulfat, von Wasser nur in geringer Menge mit violetter Farbe aufgenommen wird. Zur Gewinnung des *Monobromoxycymols* wurde das Chlorhydrat des Bromamidocymols (Bromcymidin) in Alkohol gelöst, mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Kaliumnitrit versetzt, das sich abscheidende gelbe Salz des

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1878, 435. (Das von Gerichten erhaltene Monobromdinitrocymol ist mit der oben erwähnten Verbindung isomer.) — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1877, 861; f. 1878, 435.

Diazobromcymols mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Bromoxycymol im Wasserdampfströme abdestillirt. Die noch unreine, rothbraune Flüssigkeit wurde mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure zersetzt und nochmals mit Wasserdampf destillirt. Man erhält derart das *Monobromoxycymol*,  $C_6H_2(OH,CH_3,C_3H_7,Br)$ , als ein gelbes, angenehm riechendes Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt und beim Abkühlen nicht fest wird. Versuche bezüglich der Constitution dieses Bromoxycymols sind noch nicht zum Abschlusse gelangt.

G. Mazzara und G. Discalzo<sup>1)</sup> berichteten über die Darstellung einiger *Bromderivate* des *Thymols* und des *Thymochinons*. — *Monobromnitrosothymol*,  $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO)$ , entsteht durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Nitrosothymol (1 Mol.) in essigsaurer Lösung und fällt auf Zusatz von Wasser als ein fester Körper aus, welcher aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt. Die Verbindung zersetzt sich gegen  $135^\circ$ . — Nitrothymol, durch Oxydation von Nitrosothymol mittelst Ferricyankalium dargestellt, geht, mit Brom behandelt, in *Monobromnitrothymol*,  $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO_2)$ , gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $100$  bis  $101^\circ$ , über. — *Monobromamidothymol*,  $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NH_2)$ , bildet sich bei der Reduction des Bromnitrosothymols durch Zinkpulver und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Zersetzen des entstandenen Chlorhydrats mit kohlensaurem Natrium. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in röthlichen, gegen  $90^\circ$  schmelzenden Schuppen. — Zur Darstellung von *Monobromthymochinon*<sup>2)</sup>,  $C_6H(CH_3,C_3H_7,Br)O_2$ , wird chlorwasserstoffsäures Bromamidothymol mit salpetrigsaurem Kalium in verdünnter Lösung behandelt, dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Bromthymochinon, ein gelbes Oel, welches bald zu Blättchen vom Schmelzpunkte  $48^\circ$  erstarrt, abdestillirt. Durch Schwefligsäureanhydrid wird das Bromthymochinon in *Monobromhydrothymochinon* übergeführt. Diese Verbindung bildet weisse, bei  $52$  bis  $53^\circ$  schmel-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 195. — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, 539.

zende Krystalle, welche später roth werden und dann bei 37° schmelzen. Kocht man Bromthymochinon mit Kalihydrat und setzt dann Salzsäure zu, so entsteht ein rother Niederschlag von *Oxythymochinon*<sup>1)</sup>.

B. Heymann und W. Königs<sup>2)</sup> haben gefunden, daß sich *p*- und *o*-kresolschwefelsaures Kalium<sup>3)</sup> äußerst leicht und fast quantitativ durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und Erwärmen des Oxydationsproductes mit Salzsäure in *p*-Oxybenzoësäure resp. *o*-Oxybenzoësäure (*Salicylsäure*) überführen lassen. Man kann auf die Weise aus den Homologen der *Phenole* bequem die entsprechenden Oxycarbonsäuren gewinnen.

Dieselben<sup>4)</sup> haben auch andere saure *Schwefelsäure*-, ferner *Phosphorsäureäther* von *Phenolen* (resp. die Kaliumsalze dieser Phenoläther) durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Die Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther wurden nach Baumann<sup>5)</sup> durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf die Lösung des betreffenden Phenols in Aetzkali und etwas Wasser gewonnen. Die Kaliumsalze der sauren Phosphorsäureäther erhält man durch Erhitzen von 1 Mol. des betreffenden Phenols mit etwas mehr wie 1 Mol. Phosphoroxychlorid. Nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung wurde abgekühlt, das unveränderte Phosphoroxychlorid durch Wasser zersetzt, das entstandene *Phenolphosphoroxychlorid*,  $R'OPOCl_2$ , mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Beim Einengen der alkalischen wässerigen Lösung krystallisirt das betreffende *monophenylphosphorsaure Kalium* aus; es wird dann zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die ätherische Schicht enthält in der Regel etwas *Triphenylphosphat*. — *Mono-o-kresylphosphorsaures Kalium* wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in wenig Wasser gelöst und ihm unter Erwärmen eine 5 procentige Chamäleonlösung zugesetzt, bis die Mischung sich nur noch sehr langsam entfärbte. Das überschüssige Kalium-

<sup>1)</sup> JB. f. 1871, 539. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 704. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 538 f. (Baumann). — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 3304. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, 539.

permanganat wurde durch etwas Alkohol zersetzt, vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und erhitzt. Die sich in ziemlicher Menge abscheidende Säure erwies sich als *Salicylsäure*. — *Thymylschwefelsaures Kalium*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -OSO_3K_{[3]}, (-CH_2-CH_2-CH_3)_{[4]}$ , durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf die Lösung von Thymol in wässerigem Aetzkali in feinen seideglänzenden Fäden gewonnen, wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium und Erwärmen des mit Salzsäure angesäuerten Oxydationsproductes auf dem Wasserbade in *Thymooxycuminsäure*,  $C_6H_3 \equiv [-COOH]_{[1]}, -OH_{[3]}, -CH(CH_3)_2_{[4]}$  vom Schmelzp.  $141^{\circ}$  <sup>1)</sup>, übergeführt <sup>2)</sup>, wobei also die Propylgruppe des thymylschwefelsauren Kaliums in Isopropyl umgelagert wird. Das *monothymylphosphorsaure Kalium*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -OPO_3K_{[3]}, -C_3H_7_{[4]}$ , <sup>3)</sup> liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium ebenfalls *Thymooxycuminsäure*. Jedoch läßt sich die Phosphorsäure aus dem Oxydationsproduct nicht durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, sondern nur durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf bei 150 bis 160° abspalten. Nach den eingangs angegebenen Methoden wurden ferner *carvacrylschwefelsaures Kalium*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -OSO_3K_{[3]}, -C_3H_7_{[4]}$ , und *monocarvacrylphosphorsaures Kalium*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, -OPO_3K_{[3]}, -C_3H_7_{[4]} \cdot 5H_2O$ , dargestellt, von denen das eine aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in schönen silberglänzenden Blättchen gefällt wird, während das andere aus alkoholischer Lösung krystallisirt (ebenfalls in silberglänzenden Blättern). Beide Salze wurden in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt, die durch Alkohol entfärbten und vom Braunstein getrennten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung des Schwefelsäureäthers durch Erwärmen auf dem Wasserbade, die des Phosphorsäureäthers durch kurzes Kochen verseift. Durch Aether liefs sich in beiden Fällen die gleiche Säure, die *p-Oxyisopropylsalicylsäure*,  $C_6H_3 \equiv [-COOH]_{[1]},$

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 588, 807 f. — <sup>2)</sup> Die Bildung dieser Säure erfolgt also abweichend von der für Oxydation in alkalischer Lösung von Remsen (vgl. JB. f. 1878, 851 f.; diesen JB. S. 590) aufgestellten Regel. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1628 (Discalzo, Monothymylphosphorsäure).

$-\text{OH}_{[2]}, -\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_{2[4]}$ ], ausziehen, welche aus Wasser in großen platten Nadeln, aus Chloroform in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt und bei etwa 130 bis 135° schmilzt. Genau kann der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden, da die Säure beim Schmelzen Wasser abgibt und in *Propenylsalicylsäure* übergeht, welche auch beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Salzsäure oder beim Erhitzen derselben auf etwa 150° entsteht (siehe unten). Die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, ferner ist sie sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, aber fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Das *p-oxyisopropylsalicylsäure Silber*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$ , wird durch salpetersaures Silber aus der verdünnten Lösung des Natriumsalzes in schillernden Kryställchen abgeschieden. Das *Kupfersalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus verdünnter Lösung nach längerem Stehen in schönen grünen Prismen und ist auch in warmem Wasser schwer löslich. Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor wird die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* zu *Isooxycuminsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{C O O H}_{[1]}, -\text{O H}_{[2]}, -\text{C H}(\text{CH}_3)_{2[4]}]^1$ , reducirt. — *p-Propenylsalicylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv \{-\text{COOH}_{[1]}, -\text{OH}_{[2]}, -\text{C} \equiv [-\text{CH}_3, =\text{CH}_2]\}$ , entsteht, wie bereits erwähnt, durch Wasserabspaltung aus der p-Oxyisopropylsalicylsäure, wenn man dieselbe auf dem Wasserbade in Wasser löst und rauchende Salzsäure (ein Drittel Volum) zugiebt. Es scheidet sich dann ein Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und sodann durch Auflösen in siedendem Schwefelkohlenstoff von dem unveränderten Reste des Ausgangsmaterials und einer in geringer Menge entstandenen *polymeren Verbindung* (siehe Seite 1263) getrennt. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich dann die *p-Propenylsalicylsäure* in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° ab. Die Säure löst sich schwer in kaltem, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 809.

**Färbung.** Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt bei etwa  $150^{\circ}$  unter geringer Zersetzung. Ihr *Silbersalz*,  $C_{10}H_9O_3Ag$ , ist ein fein krystallinischer, in kaltem und heißem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag; das *Kupfersalz*,  $(C_{10}H_9O_3)_2Cu \cdot 2H_2O$ , bildet kleine grüne, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Behandelt man die Lösung der *Propenylsalicylsäure* in kohlensaurem Natrium in der Kälte mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern derselben die oben erwähnte *Isooxycuminsäure*<sup>1)</sup> aus. Wird die siedende wässerige Lösung der Oxyisopropylsalicylsäure mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine mit der Propenylsalicylsäure *polymere* Verbindung, die *Isopropenylsalicylsäure*,  $(C_{10}H_{10}O_3)_x$ , in kleinen weißen Kryställchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heißem Eisessig läßt sich die Verbindung reinigen. Sie bildet dann eine leichte weiße Masse, welche bei  $230^{\circ}$  unter Kohlensäure-Entwicklung schmilzt. Die Isopropenylsalicylsäure ist in kaltem und heißem Wasser, sowie in Schwefelkohlenstoff unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heißem Eisessig, Alkohol und Aether. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig. Die Isopropenylsalicylsäure muß als eine polymere Modification der Propenylsalicylsäure angesehen werden, da sie durch Natriumamalgam nicht reducirt wird.

J. A. Jesurun<sup>2)</sup> hat Abkömmlinge des *m-Isocymophenols*<sup>3)</sup> (*Cymenol*), welches sich aus dem Kaliumsalz der m-Isocymolsulfosäure<sup>4)</sup> durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten läßt, dargestellt. *Cymenol-Methyläther*,  $C_6H_3 \equiv [-OCH_3]_{[1]}, -CH_3]_{[2]}, -C_3H_7]_{[4]}$ , entsteht durch Erhitzen von Cymenol mit Methyljodid und methylalkoholischer Aetzkalilösung auf 100 bis  $120^{\circ}$  und ist ein aromatisch riechendes, brennend schmeckendes Oel, welches bei  $217^{\circ}$  siedet. Durch Nitriren mit Salpetersäure-Schwefelsäure geht der Aether in *Mononitrocymenol-Methyläther*,  $C_6H_2 \equiv [-OCH_3]_{[1]},$

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 809; dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Widmann). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1413. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 356. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 446; f. 1881, 355; f. 1884, 1338.

— $\text{CH}_3_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, -\text{NO}_2$ ], über, ein orangerotes Oel von lange anhaftendem Geruch. *Cymenol-Aethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{OC}_2\text{H}_5_{[1]}, -\text{CH}_3_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}]$ , ein aromatisch riechendes Oel, siedet bei  $224^\circ$ . — *Cymenotinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{OH}_{[1]}, -\text{CH}_3_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, -\text{COOH}_{[6]}]$ , läßt sich aus Cymenol mittelst Kohlensäure und Natrium nach der Kolbe-Lautemann'schen Methode <sup>1)</sup> gewinnen. Die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkte  $147^\circ$ . Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, giebt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine blauviolette Färbung und wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Kohlensäure und Cymenol gespalten. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus Wasser in büschelförmig gruppirten Nadeln und ist in absolutem Alkohol leicht löslich; das *Silbersalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$ , ist ein flockiger Niederschlag, welcher aus Wasser in kleinen, an der Luft braun werdenden Nadeln krystallisirt. Der *Methyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{OH}_{[1]}, -\text{CH}_3_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, -\text{COOCH}_3_{[6]}]$ , krystallisirt aus Alkohol in kurzen Nadeln, welche bei  $148^\circ$  schmelzen. — *Tri-bromcymenol*,  $\text{C}_6\text{Br}_3 \equiv [-\text{OH}_{[1]}, -\text{CH}_3_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}]$ , scheidet sich beim Schütteln von Cymenol in wässriger Lösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure als Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet goldglänzende Blättchen, welche bei  $221$  bis  $222^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. — *m-Isocymophenol* ging, mit Kaliumhydroxyd anhaltend und gelinde geschmolzen, in zwei Phenolsäuren über, von denen die eine mit Wasserdampf nicht flüchtig und mit der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{OH}_{[1]}, (\text{COOH})_2_{[2,4]}]$  <sup>2)</sup> identisch war. Die andere mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erwies sich als eine *Cumophenolcarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \equiv [-\text{OH}_{[1]}, -\text{COOH}_{[2]}, -\text{C}_3\text{H}_7_{[4]}]$ , und war identisch mit der von Paternò und Mazzara <sup>3)</sup> aus p-Cumophenol dargestellten Säure gleichen Namens. Die Cumophenolcarbonsäure krystallisirt aus warmem, weingeisthaltigem Wasser in breiten, flachen Nadeln, schmilzt bei

<sup>1)</sup> JB. f. 1859, 309; f. 1860, 291. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 783. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 806.



121° und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° konnte die Säure in Kohlensäure und ein *p-Isopropylphenol*, welches mit dem von Paternò und Mazzara als Ausgangsmaterial verwendeten *Cumophenol* übereinstimmte, gespalten werden. Ausser dem bereits bekannten *Baryum-*, *Blei-* und *Silbersalze* der Cumophenolcarbon-säure wurde auch das *Calciumsalz*,  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$ , dargestellt. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung als ein schweres mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab. Durch das Ergebniss der Kalischmelze ist also bewiesen, dass dem *m-Isocymophenol* (*Cymenol*) die Constitution  $C_6H_3 \equiv [-OH_{(1)}, -CH_3_{(2)}, -C_3H_7_{(4)}]$  zukommt.

E. H. Rennie<sup>1)</sup> setzte Seine<sup>2)</sup> Untersuchungen über *p-Benzylphenol*<sup>3)</sup> und dessen Derivate weiter fort und berichtete ferner über ein *isomeres Benzylphenol*. Eine Mischung der alkoholischen Mutterlaugen des p-Benzylphenols mit einem von dem rohen p-Benzylphenol abgepressten Oele wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat gekocht und filtrirt. In dem Filtrate entstand auf Zusatz von Baryumhydrat ein Niederschlag von basischem p-benzylphenolsulfosaurem Baryum. Das aus diesem Baryumsalze dargestellte Kaliumsalz wurde zunächst in mononitro-p-benzylphenolsulfosaures Kalium übergeführt und aus letzterem sodann durch Einwirkung von ziemlich concentrirter Salpetersäure das bereits dargestellte *Dinitro-p-benzylphenol* vom Schmelzpunkt 85 bis 86°<sup>3)</sup> gewonnen. Durch Chlorbaryum wird aus der Lösung des Dinitro-p-benzylphenolkaliums ein dicker gelber Niederschlag von *Dinitro-p-benzylphenolbaryum*,  $[C_6H_5-CH_2-C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba$ , gefällt. Dieses Salz ist in heissem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus demselben in gelben, wasserfreien Prismen. — Kocht man Dinitro-p-benzylphenol mit ziemlich concentrirter Salpetersäure, so entweicht Benzaldehyd und die saure Lösung enthält dann *Trinitrophenol*, welches sich aus derselben leicht abscheiden lässt. Diese Bildung von Trinitrophenol beweist, dass im Dinitro-p-benzylphenol

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 406. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 712. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 713.

die Nitrogruppen die beiden Orthostellungen einnehmen. — Aus der vom basischen p-benzylphenolsulfosauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit liefs sich durch Zersetzung des in demselben enthaltenen Baryumsalzes mit kohlensaurem Kalium ein *benzylphenolsulfosaures Kalium*,  $[C_6H_5-CH_2-C_6H_4(OH)-SO_3K]_2 \cdot 5H_2O$ , gewinnen, welches in schönen weissen Nadeln krystallisirte und von dem p-benzylphenolsulfosauren Kalium durchaus verschieden war. Durch verdünnte Salpetersäure (1 : 1) wird dieses Salz in *mononitrobenzylphenolsulfosaures Kalium*,  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4(NO_2,OH)-SO_3K$ , übergeführt, welches aus Alkohol in blaßgelben Blättchen krystallisirt und beim Erwärmen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure in ein *Dinitrobenzylphenol* übergeht. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in blaßgelben Rosetten und schmilzt bei 81 bis 82°. Das *Kaliumsalz* dieser Verbindung krystallisirt in blaß orangefarbenen Nadeln; das *Baryumsalz* ist ein gelber Niederschlag, welcher sich aus heißem Wasser in dunkelgelben Nadeln ausscheidet. Durch Einwirkung von Brom auf das neue benzylphenolsulfosaure Kalium in wässeriger Lösung bilden sich zwei Körper, nämlich eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche aus einer Mischung von Wasser und Alkohol in kleinen seideartig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° krystallisirt und wahrscheinlich ein *Dibrombenzylphenol* ist, und ferner *monobrombenzylphenolsulfosaures Kalium*,  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4(OH)Br-SO_3K$ , welches in Wasser löslich ist und aus demselben in kleinen wasserfreien Prismen krystallisirt. Behandelt man eine wässrige Lösung des mononitrobenzylphenolsulfosauren Kaliums vorsichtig mit Brom, so entsteht *Monobromnitrobenzylphenol*, welches sich aus Alkohol in strohfarbenen Blättchen ausscheidet. Der Körper schmilzt unscharf zwischen 105 und 110°. — Die zuletzt beschriebenen Verbindungen sind Derivate des o-(m-?) Benzylphenols.

H. Causse<sup>1)</sup> erhielt Verbindungen von *Chloral* und *Resorcin*, indem Er Chloral auf Resorcin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure einwirken liefs. Es entstehen derart theils krystallisirte Producte, welche als eine *Molekular-Verbindung*,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 347.

$C_2HCl_3O : C_6H_6O_2$ ; aufzufassen sind, theils braune amorphe Massen von der Formel  $n(C_2HCl_3O \cdot C_{12}H_{10}O_2)$ . Je nach der bei den Versuchen eingehaltenen Temperatur bilden sich die Krystalle oder die amorphen Körper in wechselnden Mengen. Die amorphen Verbindungen entstehen durch secundäre Einwirkung der beim Erhitzen frei werdenden Salzsäure auf die sich zuerst bildenden Krystalle. Die letzteren liefern mit verdünnter Alkalilösung eine rothviolette Färbung, ihr Schmelzpunkt schwankt zwischen 260 und 280°. Erhitzt man sie auf 300°, so destillirt Resorcin über. Die braunen Massen geben beim Erhitzen auf 100° zuerst etwas Chloral ab, dann entweicht Salzsäure, bis alles Chlor verschwunden ist. Dieselben sind unschmelzbar und liefern bei der Destillation nur wenig Resorcin.

Th. Liweh<sup>1)</sup> hat das *p-Dichlordibromhydrochinon*<sup>2)</sup> krystallographisch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch.  $a : b : c = 2,971 : 1 : 2,723$ . —  $\beta = 77^\circ 24'$ . — Beobachtete Formen:  $0P(001)$ ;  $\infty P \infty (100)$ ; —  $P(111)$ ; Winkel:  $001 : 100 = 77^\circ 24'$ ;  $001 : 111 = 66^\circ 51'$ ;  $100 : 111 = 68^\circ 10'$ ;  $111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 58^\circ 17'$ . Die Krystalle sind prismatisch, in der Richtung der *b*-Axe verlängert und vollkommen nach der Basis spaltbar. *p-Dichlordibromhydrochinon* und *m-Dichlordibromhydrochinon* sind isomorph.

Die Abhandlung von F. Fiala<sup>3)</sup> über einige *gemischte Aether des Hydrochinons* findet sich auch in einem anderen, früher nicht citirten Journale<sup>4)</sup>. Ebenso ist die Abhandlung von Demselben<sup>5)</sup> über einige Derivate des *Methyläthylhydrochinons* auch in einer anderen Zeitschrift<sup>6)</sup> veröffentlicht worden.

F. Mylius<sup>7)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung: „*Zur Kenntniss des Hydrochinons und der Ameisensäure*.“ Während nach Henninger<sup>8)</sup> ein- und mehrwerthige Alkohole beim Behandeln mit Ameisensäure in *Formylverbindungen* übergeführt werden, wirkt Ameisensäure auf Phenol nicht ein. Anders dagegen ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 247. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1666. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1255. —

<sup>4)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1317. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1256. — <sup>6)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1320. — <sup>7)</sup> Ber. 1886, 999. — <sup>8)</sup> JB. f. 1884, 937; dieser JB. S. 1174 f.; vgl. auch Fauconnier: JB. f. 1885, 1210.

hält sich das *Hydrochinon*. Wird Hydrochinon mit dem doppelten Gewichte krystallisirbarer Ameisensäure im Rohr drei bis vier Stunden lang auf  $250^{\circ}$  erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren viel Kohlenoxyd und es hinterbleiben farblose, glasglänzende Nadeln, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und im Vacuum getrocknet werden können. Durch Krystallisation läßt sich die Substanz nicht reinigen, da dieselbe beim Uebergießen mit Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak u. s. w. in Kohlenoxyd und Hydrochinon zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein, wenn man die Verbindung auf ihren Schmelzpunkt ( $170^{\circ}$ ) erhitzt. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Hydrochinon läßt sich der Körper nicht darstellen; er ist kein Additionsproduct von Kohlenoxyd und Hydrochinon, zu seiner Bildung ist Ameisensäure erforderlich. Bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser entstehen neben Kohlenoxyd stets kleine Mengen von Ameisensäure; gleichwohl darf der Körper nicht als eine Formylverbindung betrachtet werden, da das Auftreten von Kohlenoxyd sowohl bei dessen Behandlung mit Wasser als auch mit Alkalien diese Annahme ausschließt. Auch entsteht bei der Einwirkung von Anilin in der Wärme auf die Substanz nicht *Methenyldiphenyldiamin* (wie bei einer Formylverbindung zu erwarten wäre), sondern es entweicht Kohlenoxyd und es bildet sich das *Anilinsalz des Hydrochinons (Hydrochinon-Anilin)*,  $C_6H_6O_2 \cdot 2C_6H_7N$ , welches in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte  $90^{\circ}$  krystallisirt und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Anilin entweicht vollständig beim Erwärmen des Salzes auf  $100^{\circ}$ . — Löst man Hydrochinon in krystallisirbarer Ameisensäure und läßt erkalten, so scheidet sich *Hydrochinon-Ameisensäure*,  $(C_6H_6O_2)_4 \cdot CH_2O_2$ , in farblosen, spielsigen Krystallen aus, welche bei etwa  $60^{\circ}$  unter Entwicklung von Ameisensäure schmelzen. Beim Erhitzen, sowie beim Lösen in Wasser zerfällt die Verbindung vollständig in ihre Componenten; die Ameisensäure kann in der wässerigen Lösung maßanalytisch bestimmt werden. — Weiter kam Mylius zu dem Schlusse, daß der Eingangs beschriebene, aus Ameisensäure und Hydrochinon unter Druck entstehende Körper aufgefaßt werden könne als eine

Verbindung des Hydrochinons mit dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid, also als *Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid*, welches verunreinigt ist durch Hydrochinon-Ameisensäure und durch freies Hydrochinon. Aus Bestimmungen des aus der Substanz entwickelten Kohlenoxydes, sowie der Ameisensäure, welche bei der Zersetzung mit Wasser frei wird, liefs sich berechnen, dafs der Körper aus 32,36 Proc. Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid, 44,92 Proc. Hydrochinon-Ameisensäure und 22,72 Proc. Hydrochinon bestand. — Ferner erhielt Mylius die *Hydrochinon-Blausäure*,  $(C_6H_6O_2)_3HCN$ , durch Erhitzen einer Mischung von Hydrochinon mit wasserfreier Blausäure auf  $100^\circ$ ; die Bildung des Additionsproductes erfolgt übrigens auch schon in der Kälte. Dasselbe bildet farblose, glänzende Nadeln und wird — wie alle Additionsproducte des Hydrochinons (siehe die Originalabhandlung) — sowohl beim Erhitzen für sich, wie beim Uebergiessen mit Wasser in seine Componenten zersetzt.

A. Baefslers<sup>1)</sup> stellte neue Derivate des Hydrochinons dar. Durch Reduction von *Mononitrodimethylhydrochinon* mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung entsteht *Monoamidodimethylhydrochinon*,  $C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$ , vom Schmelzpunkt  $81$  bis  $82^\circ$ , welches sich in Essigsäureanhydrid zu *Acetamidodimethylhydrochinon*,  $C_6H_3(OCH_3)_2NH-COCH_3$ , silberglänzenden, bei  $91^\circ$  schmelzenden Schuppen, unter heftiger Reaction auflöst. Versetzt man eine gesättigte Lösung dieser Acetylverbindung tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so entsteht *Mononitroacetamidodimethylhydrochinon*,  $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2NH-COCH_3$ , welches bei  $164^\circ$  schmilzt. Beim Erhitzen von Amidodimethylhydrochinon mit Methyljodid und wenig Methylalkohol auf  $150^\circ$  läfst sich das *Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid*,  $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$  (Schmelzpunkt  $202^\circ$ ), erhalten. — *Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff*,  $CS=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2, -NHC_6H_5]$  (Schmelzpunkt  $137^\circ$ ), bildet sich durch Einwirkung von *Phenylsenföl* auf die alkoholische Lösung von Amidodimethylhydrochinon. Das *Thioharnstoffderivat* des *Amidodimethylhydrochinons*,  $CS=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2]_2$ ,

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1886, 671 (Ausz.).

welches bei  $109^{\circ}$  schmilzt, entsteht durch Einwirkung von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff auf die alkoholische Lösung des Amidodimethylhydrochinons. — Erfolgt die Reduction des Mononitrodimethylhydrochinons durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung, so entsteht vorwiegend *Azodimethylhydrochinon* und *Hydrazodimethylhydrochinon*; in geringen Mengen bilden sich diese Verbindungen übrigens auch bei der Reduction in saurer Lösung. Das *Azodimethylhydrochinon*,  $C_6H_3(OCH_3)_2N=N(OCH_3)_2C_6H_3$ , läßt sich auch durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub auf Mononitrodimethylhydrochinon darstellen. Es krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei  $140^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelblauer Farbe auflösen. Concentrirte alkoholische Bromlösung führt die Azoverbindung in *Dibromazodimethylhydrochinon*,  $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$  (Schmelzpunkt  $220^{\circ}$ ), über. Wird die Azoverbindung von dem gleichzeitig entstandenen *Hydrazodimethylhydrochinon*,  $C_6H_3(OCH_3)_2NH-NH(OCH_3)_2C_6H_3$ , mittelst warmer Salzsäure getrennt, so bildet sich aus der Hydrazoverbindung *Tetramethoxydiamidodiphenyl*,  $NH_2(OCH_3)_2C_6H_2-C_6H_2(OCH_3)_2NH_2$ , welches bei  $210^{\circ}$  schmilzt und sich mit Phenylsenföhl zu einem *Phenylthioharnstoffabkömmling* des *Tetramethoxydiamidodiphenyls*,  $[(OCH_3)_2=C_6H_3NH-CS-NH-] \equiv C_6H_2-C_6H_2 \equiv [= (OCH_3)_2-NH-CS-NHC_6H_3]$ , vom Schmelzpunkte  $184^{\circ}$  vereinigt. Aus Essigsäureanhydrid und Tetramethoxydiamidodiphenyl entsteht die *Diacetverbindung*,  $[C_6H_2(OCH_3)_2-NH-COCH_3]_2$ , welche bei  $251^{\circ}$  schmilzt und durch Nitriren in ein Gemenge von Nitrokörpern übergeführt wird. Das bei  $305^{\circ}$  schmelzende *Dibenzoyltetramethoxydiamidodiphenyl*,  $[C_6H_2(OCH_3)_2-NH-COC_6H_5]_2$ , bildet sich beim Kochen von Tetramethoxydiamidodiphenyl mit Benzoylchlorid.

A. Hatschek und A. Zega<sup>1)</sup> veröffentlichten eine sehr ausführliche Abhandlung über die Einwirkung von *p*-Toluidin auf *Resorcin* und *Hydrochinon*<sup>2)</sup>. Erhitzt man Resorcin (1 Thl.) mit *p*-Toluidin (2 Thln.) und wasserfreiem Chlorcalcium (2 Thln.)

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 209. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 918 f.: A. Calm, Anilin gegen Resorcin und Hydrochinon.

acht Stunden lang auf 260°, so entsteht *m-Oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OH, -NH(C_7H_7)]$ . Das dunkel gefärbte, ölförmige Rohproduct wurde vom Chlorcalcium abgegossen und destillirt, das von 380 bis 370° übergehende Oel (Ausbeute etwa 70 Proc.) entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (Ausbeute etwa 55 Proc.) oder durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrome (Ausbeute etwa 40 Proc.) gereinigt, und das zunächst ölförmige, bald aber krystallinisch erstarrende Destillat aus Benzol-Petroleumäther umkrystallisirt. Das *m-Oxyphenyl-p-tolylamin* krystallisirt in dicken, büschelig gestellten Prismen oder in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° und dem Siedepunkte 350°. Dasselbe ist geruchlos, schmeckt bitter und zusammenziehend, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, jedoch nur wenig in Petroleumäther und kochendem Wasser. Die Lösung der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure grünlichgelb gefärbt. Durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von p-Toluidin wird die Ausbeute an m-Oxyphenyl-p-tolylamin nicht wesentlich gesteigert. Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin und p-Toluidin allein auf 300°. — Das m-Oxyphenyl-p-tolylamin wird von Natron- oder Kalilauge leicht gelöst. Aus concentrirter Lösung scheidet sich das *Natriumsalz* in langen weissen, zu Büscheln gestellten Nadeln aus. Durch die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle werden aus den Lösungen dieser Alkalimetallverbindungen verschiedenfarbige *Metallsalze* gefällt. — *Chlorwasserstoffsäures m-Oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_{13}H_{13}NO.HCl$ , fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung der Oxybase in Benzol in weissen Fäden aus, welche sich bald zu Klumpen vereinigen. Das Salz ist äusserst unbeständig, durch feuchte Luft wird es schnell unter Entwicklung von Chlorwasserstoff verändert, durch Wasser vollständig zersetzt. — *Formyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OH, -N(CHO, C_7H_7)]$ , läßt sich durch Erhitzen der Oxybase mit überschüssiger Ameisensäure gewinnen. Wasser fällt aus dem Reactionsproducte fleischfarbene Flocken aus, welche, aus warmem Weingeist umkrystallisirt, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° anschießen und sich



leicht in Aether, Aceton und warmem Benzol, sehr wenig in Petroleumäther lösen. — *Dibenzoyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OC_7H_5O, -N(C_7H_5O, C_7H_7)]$ , entsteht beim Erhitzen von *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin mit Benzoylchlorid auf 120 bis 130°. Zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids wurde das syrupöse Rohproduct wiederholt mit warmer Sodalösung ausgeschüttelt, jedoch gelang es nicht, die Dibenzoylverbindung — weisse Nadeln, welche unscharf gegen 105° schmolzen — durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln völlig rein zu erhalten. Durch Auflösen in kalter, rauchender Salpetersäure wird die Dibenzoylverbindung in *Dibenzoyldinitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_{27}H_{19}(NO_2)_2O_3$ , übergeführt. Diese Nitroverbindung krystallisirt aus warmem Weingeist in feinen, gelben Nadelchen vom Schmelzpunkte 110°. — Zur Gewinnung des *Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamins*,  $C_6H_4=[-OH, -N(NO, C_7H_7)]$ , wird die alkoholische Lösung der Oxybase mit der Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser, und dann mit Salzsäure versetzt. Es scheiden sich schwarze, dicke Prismen aus, welche bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem, warmem Alkohol in schöne, lange, gelb gefärbte Nadeln übergehen. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei etwa 105° und lösen sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, sowie in siedendem Petroleumäther. — *Diäthyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OC_2H_5, -N(C_2H_5, C_7H_7)]$ , entsteht bei dreistündigem Erhitzen der Oxybase mit Aethyljodid und Aetzkali auf über 100° und wird nach der ziemlich umständlichen Reinigung des Reactionsproductes durch Destillation im Wasserstoffstrome als ein hellorangefarbenes Oel, welches sich allmählich wieder dunkel färbte, erhalten. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird das *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin zu *Phenyl-p-tolylamin* reducirt. — *Di-p-tolyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$ , entsteht in geringer Menge als Nebenproduct bei der Eingangs beschriebenen Darstellung des *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamins. Bessere Ausbeute liefert das folgende Verfahren: *Resorcin* (1 Thl.) wird mit *p-Toluidin* (4 Thln.) und *Chlorzink* (2 Thln.) 10 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt und das Reactionsproduct mit warmer Salzsäure ausgezogen, um das unveränderte

p-Toluidin und das Oxyphenyltolylamin zu entfernen. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, eine schwarze körnige Masse, wird durch Auskochen mit concentrirter Kalilauge von dem größten Theil des anhaftenden Farbstoffes befreit, der nunmehr erhaltene, schwach braune Rückstand wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Das reine *Di-p-tolyl-m-phenylendiamin* krystallisirt in weißen, seideglänzenden, central gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte  $137^{\circ}$ , welche sich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den heißen Flüssigkeiten lösen (Ausbeute gegen 42 Proc.). Wendet man anstatt 2 Thln. Chlorzink 2 Thle. einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium (1 : 5) an und erhitzt 20 bis 24 Stunden auf  $240^{\circ}$ , so entsteht etwas mehr Di-p-tolyl-m-phenylendiamin, nämlich über 50 Proc. der berechneten Menge. — *Chlorwasserstoffsäures Di-p-tolyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 \cdot HCl$ , entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Diamins; es bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, welches durch Wasser leicht zersetzt wird. — *Diacetyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_2H_5O, C_7H_7)]_2$ , wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und etwas essigsäurem Natrium bei Siedehitze auf das Diamin erhalten; es krystallisirt aus warmem Alkohol in kleinen, glänzenden, weißen Körnern vom Schmelzpunkte  $176^{\circ}$ . Die Verbindung wird von warmem Benzol und Weingeist, sowie von Aether leicht aufgenommen, löst sich aber nur sehr wenig in Petroleumäther. *Dibenzoyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$ , bildet sich beim Erhitzen des Diamins mit Benzoylchlorid auf über  $100^{\circ}$  unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung. Auf Zusatz von Wasser zu der dunkelrothen, dicken Lösung entsteht eine feste, dunkle Substanz, welche vom überschüssigen Benzoylchlorid durch Behandlung mit warmer Sodalösung befreit und dann aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird. Die Dibenzoylverbindung krystallisirt in weißen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ , welche sich leicht in heißem Benzol, wenig in kaltem Aether, fast gar nicht in Petroleumäther lösen. Zur Gewinnung des *Dinitrosodi-p-tolyl-m-phenylendiamins*,  $C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$ ,

wird zu der Lösung des Diamins in Benzol Eisessig und gepulvertes salpetrigsaures Natrium gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich orangeroth, die krystallinisch sich abscheidende Nitrosoverbindung wird durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol-Weingeist oder warmem Benzol-Petroleumäther rein in feinen, gelben Nadeln, welche sich gegen  $150^{\circ}$  zersetzen, erhalten. — *Dimethyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$ , läßt sich durch Erhitzen des Diamins (1 Mol.) mit Methyljodid (2 Mol.) und festem Aetzkali (2 Mol.) auf  $150^{\circ}$  gewinnen. Das erhaltene dunkle, zähe Oel wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, und durch Petroleumäther der größte Theil der färbenden Verunreinigungen ausgefällt. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt dann die Dimethylverbindung als ein rothbraunes, constant gegen  $400^{\circ}$  siedendes Oel, welches an der Luft bald dunkel wird, eine grüne Fluorescenz annimmt und einen angenehmen, an Geranien erinnernden Geruch besitzt. — Entsprechend der Bildung des *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamins entsteht beim achtstündigen Erhitzen von *Hydrochinon* mit je dem doppelten Gewichte *p*-Toluidin und Chlorcalcium auf  $260^{\circ}$  *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin,  $C_6H_4=[-OH, -NHC_7H_7]$ . Das Rohproduct wird in derselben Weise, wie bei seinem *m*-Isomeren angegeben, gereinigt. Die Oxybase bildet schneeweiße Krystallblättchen, schmilzt bei  $122^{\circ}$ , siedet unzersetzt zwischen  $350$  und  $360^{\circ}$ ; sie löst sich auch in kochendem Wasser nur sehr wenig, reichlich in kaltem Weingeist und Benzol, wenig in kaltem Eisessig, leicht in diesen drei heißen Flüssigkeiten. Durch eine Spur Salpeter wird die farblose Lösung der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure röthlichgelb, durch ein salpetrigsaures Salz kirschroth gefärbt. Je nach dem angewendeten Reinigungsverfahren beträgt die Ausbeute an *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin 70 bis 80 Proc. der berechneten Menge. Bei der Darstellung dieser Verbindung kann übrigens das Chlorcalcium auch weggelassen werden. Man muß dann viermal mehr *p*-Toluidin wie Hydrochinon nehmen und auf  $300^{\circ}$  erhitzen (Ausbeute 50 Proc.). In der wässerigen Lösung der krystallinischen Verbindungen des *p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamins mit den Alkalimetallen entstehen durch Metallsalze verschiedenfarbige Fällungen.

— Die Verbindungen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins werden wie die entsprechenden der m-Oxyphenylbase gewonnen. Das *chlorwasserstoffsäure p-Oxyphenyl-p-tolylamin* ist ein weißes Pulver, welches an der Luft erweicht und violett wird, sich aber im Exsiccator aufbewahren läßt. Durch Wasser wird das Salz vollständig zersetzt. Zur Gewinnung von *Diacetyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OC_2H_5O, -N(C_2H_5O, C_7H_7)]$ , wird die p-Oxybase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und die dunkel gefärbte Lösung in Wasser gegossen, wodurch die Diacetylverbindung als krystallinischer brauner Körper ausfällt, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in schönen, grofsen, in einander geschobenen Tafeln vom Schmelzpunkte  $101^\circ$  rein erhalten wird. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-O(C_7H_5O), -N(C_7H_7O, C_7H_7)]$ , krystallisirt aus siedendem Weingeist in kleinen, kurzen, farblosen Prismen, aus warmem Benzol in kleinen, flach gedrückten Nadeln und Schuppen; es schmilzt bei  $169^\circ$ . *Nitroso-p-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OH, -N(NO, C_7H_7)]$ , konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das erhaltene Product, ein gelbbraunes Pulver und braune, haarartige Nadeln, verändert sich beim Umkrystallisiren und schmilzt unter Zersetzung bei  $130^\circ$ . — *Diäthyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*,  $C_6H_4=[-OC_2H_5, -N(C_2H_5, C_7H_7)]$ , wird bei der Destillation des gereinigten Rohproductes im Wasserstoffstrome bei  $340^\circ$  als ein nur wenig gelbes Oel gewonnen, welches sich bald bräunt und zu hellgelbbraunen, kugeligen Gebilden erstarrt. Die Diäthylverbindung besitzt einen angenehmen Geruch und löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Das auf analoge Weise gewonnene *Dimethyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin* siedet bei  $330^\circ$  und gleicht der Diäthylverbindung, nur erstarrt der Dimethylkörper sehr langsam und unvollständig. — Erhitzt man das p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Zinkstaub, so wird es wie das m-Derivat zu Phenyl-p-tolylamin reducirt. — Die Darstellung des *Di-p-tolyl-p-phenylendiamins*,  $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$ , durch Erhitzen von Hydrochinon und p-Toluidin mit Chlorzink oder mit einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium läßt sich ganz entsprechend der Gewinnung des Di-p-tolyl-m-phenylendiamins

durchführen. Jedoch wird die zweite Hydroxylgruppe des Hydrochinons weit glatter substituiert, wie diejenige des Resorcins. Das Di-p-tolyl-p-phenylendiamin krystallisirt aus viel kochendem Weingeist, aus kochendem Benzol oder Eisessig in schönen, farblosen Blättern oder dünnen Tafeln vom Schmelzpunkte  $182^{\circ}$ . Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Die Verbindung siedet unter geringer Zersetzung; von Lösungsmitteln wird sie weniger aufgenommen, wie das isomere m-Phenylenderivat. Spuren von Salpetersäure, sowie eines salpetersauren oder salpetrigsauren Salzes färben die Lösung des p-Diamins in concentrirter Schwefelsäure prachtvoll tiefblau. Die Darstellung der Derivate des Di-p-tolyl-p-phenylendiamins erfolgte im Wesentlichen, wie bei den Verbindungen des isomeren m-Diamins angegeben. — *Chlorwasserstoffsäures Di-p-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 \cdot HCl$ , ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches durch Wasser rasch zersetzt wird und sich auch an der Luft schnell verändert. — *Diacetyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_2H_3O, C_7H_7)]_2$ , scheidet sich aus viel kochendem Weingeist in etwas gelblichen, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkte  $172$  bis  $173^{\circ}$  aus. Die Diacetylverbindung löst sich reichlich in heißem Eisessig, Weingeist und Benzol, wenig in den kalten Flüssigkeiten. *Dibenzoyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$ , krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen Schuppen vom Schmelzpunkte  $222^{\circ}$ . Aus heißer alkoholischer Lösung scheidet sich die Dibenzoylverbindung als krystallinisches Pulver ab. *Dinitrosodi-p-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$ , krystallisirt aus warmem Benzol-Petroleumäther in schönen, citronengelben Blättchen, welche unter Zersetzung bei  $152^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auflösen. *Dimethyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$ , bildet, aus warmem Benzol-Alkohol umkrystallisirt, farblose, breite, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte  $153^{\circ}$ . Beim Erhitzen von *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* mit *Anilin* und Chlorzink-Chlorcalcium entsteht nicht Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamin, sondern *Diphenyl-p-phenylen-*

*diamin*<sup>1)</sup> und *Di-p-tolyl-p-phenylendiamin*<sup>2)</sup>. Ebenso läßt sich durch Erhitzen von *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* mit *o-Toluidin* und Chlorzink-Chlorcalcium nicht *o-Tolyl-p-tolyl-p-phenylendiamin* erhalten, sondern es bilden sich wieder zwei einfache Diamine, nämlich *Di-p-tolyl-p-phenylendiamin* und *Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*, letzteres bei 134° schmelzende Blättchen, deren Lösung in Schwefelsäure durch etwas Salpetersäure intensiv blauviolett gefärbt wird. Der Körper ist identisch mit der von Philip<sup>3)</sup> aus Hydrochinon und *o-Toluidin* hergestellten Verbindung gleichen Namens.

E. Nölting<sup>4)</sup> hat durch Weingärtner nachweisen lassen, daß das von Blomstrand und Hakanson durch Schmelzen der *Toluoldisulfosäure*,  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[1]}, = (SO_3H)_{[2,4]}$ <sup>5)</sup>, mit Kali erhaltene *Isorcin*<sup>6)</sup> mit dem *Kresorcin* (*Methylresorcin*),  $C_6H_3 \equiv [-CH_3]_{[6]}, = (OH)_{[1,3]}$ <sup>7)</sup>, identisch ist<sup>8)</sup>. Das rohe Isorcin liefs sich von der gleichzeitig entstandenen Salicylsäure durch Kochen mit kohlensaurem Calcium in wässriger Lösung trennen. Die vom salicylsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser abdestillirt und der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so das *Isorcin* in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 102 bis 104°, welche sich in jeder Beziehung wie Kresorcin verhalten.

H. Cornelius und H. von Pechmann<sup>9)</sup> gelang es — entsprechend der von Baeyer'schen Synthese des Phloroglucins aus Malonsäureäther<sup>10)</sup> — das *Orcin*<sup>11)</sup> aus *Acetondicarbonsäureäther*<sup>12)</sup> synthetisch darzustellen. Da die Acetondicarbonsäure aus Citronensäure hergestellt wird, so ist hierdurch eine neue Darstellungsart einer Verbindung der aromatischen Reihe aus einer solchen der Sumpfgasreihe, andererseits aber auch ein Zusammenhang zwischen der Citronensäure und dem Orcin, der

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 921 (Calm). — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 922 (Calm). — <sup>3)</sup> Dieser JB.: S. 840. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 136. — <sup>5)</sup> JB. f. 1871, 676; f. 1872, 599. — <sup>6)</sup> JB. f. 1872, 599; f. 1873, 429. — <sup>7)</sup> JB. f. 1882, 690, 698 f.; f. 1885, 1223. — <sup>8)</sup> Vgl. Neville und Winther: JB. f. 1882, 694. — <sup>9)</sup> Ber. 1886, 1446. — <sup>10)</sup> JB. f. 1885, 1346 f. — <sup>11)</sup> JB. f. 1847 und 1848, 759 ff.; f. 1855, 677; f. 1861, 698, 700, 701; f. 1863, 503, 559; f. 1865, 589, 591; f. 1867, 735; f. 1872, 410; f. 1877, 571; f. 1881, 565; f. 1882, 696; f. 1883, 925. — <sup>12)</sup> JB. f. 1884, 1144; f. 1885, 1394, 2096.



Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, aufgefunden worden. *Acetondicarbonsäure-Aethyläther*,  $C_2H_5OOC-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H_5$ , geht durch die Einwirkung von Natrium in die *Natriumverbindung* des *Dioxyphenylelessigdicarbonsäure-Aethyläthers*,  $C_6H_3\equiv[-CH_2-COOC_2H_5]_2$ ,  $=(ONa)_2$ , über. Durch Säuren wird aus dieser Natriumverbindung *Dioxyphenylelessigdicarbonsäure-Aethyläther* abgeschieden, welcher am besten dargestellt wird, indem 21 g Natrium in 100 g Acetondicarbonsäureäther eingetragen werden, anfangs unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei  $120^\circ$ , wobei sich Alkoholdämpfe entwickeln. Darauf wird rasch auf  $145^\circ$  erhitzt, auf  $80^\circ$  abgekühlt, Alkohol (500 g) zugesetzt, durch Kochen auf dem Wasserbade Alles gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die mit Wasser versetzte, filtrirte, alkoholische Lösung erstarrt fast vollständig zu einem gelblich bis gelbbraun gefärbten Krystallbrei, welcher mit 50 procentigem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol, besser noch aus Aether-Ligroin, umkrystallisirt wird. Der so gewonnene *Dioxyphenylelessigdicarbonsäure-Aethyläther*,  $C_6H_3\equiv[-CH_2-COOC_2H_5]_2$ ,  $=(OH)_2$ , bildet schneeweiße, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin schwer löslich, in Wasser fast ganz unlöslich sind, von Alkalien aber leicht aufgenommen werden. Der Körper schmilzt bei  $98^\circ$  und sublimirt beim weiteren Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Beim Schmelzen desselben mit der fünf-fachen Menge Aetzkali und wenig Wasser werden die beiden an den Benzolrest gebundenen Carboxyle abgespalten und es entsteht *Dioxyphenylelessigsäure*,  $C_6H_3\equiv[-CH_2-COOH]_2$ ,  $=(OH)_2$ . Sobald keine Alkoholdämpfe mehr entweichen und eine herausgenommene Probe an der Luft erstarrt, wird die erkaltete Schmelze durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine dicke, ölige Masse, welche bald zu Nadeln erstarrt. Der neue Körper wird zur Reinigung in sein Bleisalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem eingedickten Filtrate scheidet sich die *Dioxyphenylelessigsäure*,  $C_8H_8O_4 \cdot H_2O$ , in tafel- oder nadelförmigen Krystallen vom



Schmelzpunkte  $54^{\circ}$  aus. Das Krystallwasser entweicht bei  $100^{\circ}$ , wobei die Substanz unter Bräunung etwas zersetzt wird. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform; in alkalischer Lösung färbt sie sich an der Luft roth wie Orcin, welchem sie in allen ihren Reactionen gleicht. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen; Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett. Das *Bleisalz*,  $(C_8H_7O_4)_2Pb \cdot 2H_2O$ , krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, feinen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei  $110^{\circ}$  verlieren. Aus dem *dioxyphenyllessigsäuren Silber*, weissen, durch Belichtung sich färbenden Krystallen, läßt sich durch trockene Destillation im Kohlensäurestrom *Orcin* gewinnen. Das Destillat wird mit Aether behandelt, der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Syrup in Barytwasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und mit Aether ausgezogen. Der letztere hinterliefs eine klebrige Substanz, welche beim Stehen über Wasser krystallisirte und nach allen ihren Reactionen mit Orcin identisch war. Der Schmelzpunkt des synthetischen Orcins lag bei  $56$  bis  $57^{\circ}$ , aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet sich *Orcein*<sup>1)</sup>, ein amorphes, rothbraunes Pulver, aus, durch Chloroform und Natronlauge entsteht die Homofluoresceinreaction, durch Eisenchlorid eine blauviolette, durch Chlorkalk eine dunkelrothe, bald gelb werdende Färbung.

St. von Kostanecki<sup>2)</sup> hat ein *Dimethylresorcin* (*p*-Xylorcin), welches mit dem von Stenhouse und Groves<sup>3)</sup> aus einigen Flechtenarten gewonnenen  $\beta$ -Orcin (*Betorcinol*) identisch ist, synthetisch dargestellt. Als Ausgangsmaterial wählte Er das *m*-Dinitro-*p*-xylol,  $C_8H_2 \equiv [(CH_3)_2]_{[1,4]}, (NO_2)_2_{[2,6]}$ <sup>4)</sup>, dessen Nitrogruppen nach einander durch Amido- und Hydroxylgruppen ersetzt wurden. — Das durch Nitriren des *p*-Xylols entstehende Gemisch der drei *Dinitro-p-xylole* wurde aus Alkohol umkrystalli-

<sup>1)</sup> JB. f. 1864, 550; f. 1875, 690; f. 1877, 571. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2318. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1847 u. 1848, 762; f. 1880, 661. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 773 (Lellmann); dieser JB. S. 668 f. (Nölting und Geissmann); woselbst die dort geschriebene Structurformel nur dem Sinne, nicht dem Wortlaute nach mit der obigen identisch ist.

sirt — wodurch die Hauptmenge des o-Dinitro-p-xylols in die Mutterlange übergeht — und dann mit Schwefelammonium reducirt. Es entstand derart ein Gemisch zweier Nitramine, *p-Mononitro-p-xylidin*,  $C_6H_2\equiv[(CH_3)_2[1,4], -NO_2[2], -NH_2[5]]$ , und *m-Mononitro-p-xylidin*,  $C_6H_2\equiv[(CH_3)_2[1,4], -NO_2[3], -NH_2[5]]$ , welche sich durch Behandeln mit Alkohol, in welchem die erstere Verbindung schwerer löslich ist, besser aber auf Grund der Thatsache trennen lassen, daß das p-Dinitro-p-xylol leichter als das m-Dinitroderivat durch alkoholisches Schwefelammonium reducirt wird. Man leitet daher in die heisse, alkoholisch-ammoniakalische Lösung des p- und m-Dinitro-p-xylols etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und entzieht dem zur Trockne verdampften Reactionsproducte durch verdünnte Salzsäure das p-Nitro-p-xylidin, welches nach seinen Eigenschaften und Umwandlungsproducten mit der gleichnamigen, von Nölting, Witt und Forel<sup>1)</sup> dargestellten Verbindung identisch ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes krystallisirt das reine m-Dinitro-p-xylol in Nadeln aus. Dasselbe wird in alkoholischem Ammoniak gelöst und durch zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das bereits von Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>2)</sup> beschriebene *m-Mononitro-p-xylidin* (Schmelzpunkt 96°) übergeführt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure läßt sich aus diesem Körper *m-Mononitro-p-xylol*,  $C_6H_2\equiv[(CH_3)_2[1,4], -NO_2[3], -OH[5]]$ , gewinnen, welches aus Petroleumäther in ledergelben Blättchen vom Schmelzpunkt 91° krystallisirt und mit dem  $\gamma$ -*Mononitro-p-xylol* Olivieri's<sup>3)</sup> identisch ist. Aus p-Xylenolsulfosäure und Salpetersäure nach Olivieri's Vorschrift liefs sich jedoch der Mononitrokörper nicht gewinnen, sondern es entstand stets *Dinitro-p-xylol*,  $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$ , welches aus Wasser in schönen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkte 121° krystallisirt. — Das m-Nitro-p-xylol wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu salzsaurem *Monoamido-p-xylol* reducirt und dieses unter Kühlung diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung erhitzt man zum

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 893. — <sup>2)</sup> JB. f. 1867, 695 ( $\alpha$ -Nitroamidomethyltoluol). —

<sup>3)</sup> JB. f. 1882, 703 ( $\gamma$ -Mononitro-p-xylol, Schmelzpunkt 89°).

Kochen, filtrirt, zieht mit Aether aus, concentrirt die Aetherauszüge, schüttelt dieselben mit Sodalösung durch, hebt die Aetherschicht ab und verdampft sie zur Trockne. Das *p*-Xylorcin,  $C_6H_2 \equiv [(CH_3)_2]_{[1, 4]}, [(OH)_2]_{[3, 5]}$ , hinterbleibt dann als strahlenförmig krystallisirte Masse und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Es siedet bei 277 bis 280° und ist allen seinen Eigenschaften und Derivaten nach mit dem  $\beta$ -Orcin von Stenhouse und Groves identisch. Nur fluorescirt es beim Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge schön grün, während das  $\beta$ -Orcin unter gleichen Umständen keine Fluorescenz zeigt. *Tetrabrom-p-xylorcin*,  $C_6H_2Br_4O_2$ , entsteht durch Behandeln des *p*-Xylorcins mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und krystallisirt aus Petroleumäther in grossen Tafeln vom Schmelzpunkt 101°. — *Nitroso-p-xylorcin*,  $C_6H_2NO_3$ , läßt sich leicht durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf die wässrige Lösung des *p*-Xylorcins erhalten und ist mit dem *Nitroso- $\beta$ -orcinol*<sup>1)</sup> von Stenhouse und Groves vollständig identisch. — Durch Erhitzen des *p*-Xylorcins mit saurem, kohlensaurem Kalium<sup>2)</sup> die *p*-Xylorcincarbonsäure herzustellen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Dagegen entsteht die *m*-Xylorcincarbonsäure,  $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$ , wenn das von Pfaff<sup>3)</sup> dargestellte *m*-Xylorcin,  $C_6H_2 \equiv [(CH_3)_2]_{[4, 6]}, [(OH)_2]_{[1, 3]}$ , mit 4 Thln. saurem, kohlensaurem Natrium und 5 Thln. Wasser im Rohre auf 130° erhitzt wird. Die *m*-Xylorcincarbonsäure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Säulen, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 196° und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. — Das *m*-Xylorcin siedet bei 276 bis 279°. Die aus seiner Lösung in Chloroform erhaltenen Krystalle wurden von Fock krystallographisch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch;  $a : b : c = 1,7237 : 1 : ?$ ;  $\beta = 38^\circ 21'$ . Beobachtete Formen:  $0P$  (001) und  $\infty P$  (110);  $110 : \bar{1}\bar{1}1 = 94^\circ 14'$ ;  $110 : 001 = 57^\circ 54'$ . Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

A. Michael und J. P. Ryder<sup>4)</sup> theilten einige neue Beob-

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 663. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1223 (Kostanecki). — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 922 f. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1388.

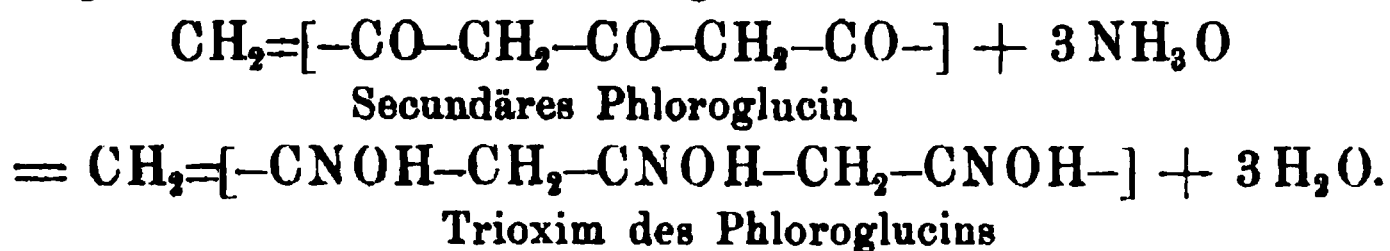
achtungen über die Einwirkung von *Aldehyden* auf *Phenole* mit, im Anschlusse an eine frühere Arbeit von Michael und Comey<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand. Aus *Benzaldehyd* und *Resorcin* läßt sich ein Harz und aus demselben eine krystallinische Verbindung erhalten. Diesen Substanzen kommt die Formel  $C_{26}H_{20}O_4$  zu. — Das Harz und die Krystalle, welche sich bei der Einwirkung von viel Salzsäure auf Bittermandelöl und Pyrogallol bilden, besitzen die Formel  $C_{26}H_{20}O_6$ , nicht, wie Baeyer<sup>2)</sup> angegeben, die Formel  $C_{26}H_{22}O_7$ . Aus den Krystallen kann man ein *Acetylderivat*,  $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$ , abgeschnittene Prismen, erhalten. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Orcin, Phenol und Hydrochinon werden durch Benzaldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure in Harze, aus denen sich jedoch keine krystallinische Isomeren gewinnen lassen, übergeführt. — Der durch Resorcin und eine Spur Salzsäure beim Kochen in einer aldehydhaltigen Flüssigkeit entstehende Niederschlag läßt sich sehr gut zum *Nachweise* von Aldehyden verwerthen. — Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von *Chloralhydrat* und *Orcin*<sup>3)</sup> entsteht ein in Nadeln krystallisirender Körper,  $C_{23}H_{24}O_8$ , welchem die Constitutionsformel  $[(OH)_2C_6H_2(CH_3)]_3 \equiv C-CH(OH)_2$  zukommt und welcher, mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein bei 185° schmelzendes *Acetylderivat*,  $[(COCH_3O)_2C_6H_2(CH_3)]_3 \equiv C-CHO$ , liefert.

A. Baeyer<sup>4)</sup>, welcher früher den Schmelzpunkt des von ihm synthetisch aus Malonsäureäther dargestellten *Phloroglucins*<sup>5)</sup> im Widerspruche mit den Angaben anderer Autoren<sup>6)</sup> zu 217° angegeben hatte, wies nach, daß auch gewöhnliches, aus Maclurin dargestelltes Phloroglucin bei raschem Erhitzen zwischen 217 und 219° schmilzt, bei langsamem Erhitzen sinkt der Schmelzpunkt. Nach Hlasiwetz<sup>7)</sup> schmilzt Phloroglucin bei etwa 220°.

Im Anschlusse an Seine frühere Arbeit über die Synthese des *Phloroglucins*<sup>8)</sup> machte A. Baeyer<sup>9)</sup> eine Mittheilung über das *Trioxim des Phloroglucins*. Zur Gewinnung dieses Trioxims löst

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 965. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 391. — <sup>3)</sup> Siehe JB. f. 1883, 965. — <sup>4)</sup> Ber..1886, 2186. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1347. — <sup>6)</sup> JB. f. 1879, 528 (Barth und Schreder); f. 1881, 990 (Tiemann und Will). — <sup>7)</sup> JB. f. 1855, 702. — <sup>8)</sup> JB. f. 1885, 1346. — <sup>9)</sup> Ber. 1886, 159.

man 1 Thl. Phloroglucin in 45 Thln. Wasser, setzt 1,5 Thle. salzsaures Hydroxylamin (entsprechend 3 Mol.) und 1,5 Thle. kohlensaures Kalium zu, worauf die Flüssigkeit im geschlossenen Gefäße bei 0° im Dunkeln vier bis fünf Tage sich selbst überlassen wird. Es scheiden sich sodann schwach bräunliche, körnige Krystalle aus, welche von einem beigemengten schwarzen, amorphen Körper getrennt und dann mit Wasser vollständig ausgewaschen werden. Das Trioxim des Phloroglucins entsteht aus dem „secundären“ Phloroglucin nach der Gleichung:



Das *Trioxim* ist ein sandiges Krystallpulver, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Aceton leichter löslich ist. Bei 140° färbt es sich schwarz und explodirt bei 155° mit rother Flamme. Aus seiner farblosen Lösung in Alkalien wird es durch Säuren nicht gefällt. Seine salzsaure Lösung zersetzt sich beim Stehenlassen oder schwachen Erwärmen unter Braunfärbung. — Ferner schlägt A. Baeyer vor, ein Keton, welches durch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen in einem Kohlenwasserstoffe entsteht, ein „*Ketosubstitutionsproduct*“ dieses Kohlenwasserstoffes zu nennen, also z. B. Aethylmethylketon: *α-Ketobutan*; Acetessigäther: *β-Ketobuttersäure-Aethyläther* u. s. w. Das „secundäre“ Phloroglucin würde dann: *1,3,5-Triketohexamethylen* oder *1,3,5-Triketohexahydrobenzol* heißen. Zur Unterscheidung des Benzols vom Hexahydrobenzol wird jenes als „*tertiärer Sechsring*“, dieses als „*secundärer Sechsring*“ wegen der drei- resp. zweifachen Bindung der Kohlenstoffatome bezeichnet. — Das „*tertiäre*“ Phloroglucin,  $\text{CH}\equiv[-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=]$ , kann sich leicht in „secundäres“ Phloroglucin,  $\text{CH}_2=[-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-]$ , umlagern<sup>1)</sup>, sowie überhaupt Benzolderivate auch durch einfache Umlagerung in Abkömmlinge des Hexahydrobenzols übergeführt werden können.

<sup>1)</sup> Näheres hierüber siehe in der Originalabhandlung; vgl. auch diesen JB. S. 581.

C. Paal und C. W. Th. Schneider <sup>1)</sup> stellten *Pyrrolderivate* durch Einwirkung von o-Amidophenol und m-Amidobenzoësäure auf *Acetonylacetone* <sup>2)</sup> dar <sup>3)</sup>. So entsteht *o-Dimethylpyrrylphenol* aus Acetonylacetone und o-Amidophenol:  $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{=[--OH,--NH}_2\text{]} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{[--C(CH}_3\text{)=CH--CH=C(CH}_3\text{)--]}=\text{N--C}\equiv\text{[=C(OH)--CH=CH--CH=CH--]}$ , wenn man beide Körper zusammen in absolutem Alkohol löst, erwärmt und das Reactionsproduct in Wasser gießt. Die sich abscheidenden krystallinischen Flocken werden in Natronlauge gelöst, durch Kohlensäure das Pyrrolderivat in feinen Nadelchen gefällt und diese dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das *o-Dimethylpyrrylphenol* krystallisirt in weißen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich. Aus seiner Lösung in concentrirter Natronlauge fällt das *Natriumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N--C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ , krystallinisch aus. Mit Pikrinsäure giebt die Verbindung ein *Pikrat* (rothbraune Blättchen). — Alkoholische Lösungen von Acetonylacetone und m-Amidobenzoësäure wirken auf einander beim Erwärmen unter Bildung von *m-Dimethylpyrrylbenzoësäure* ein:  $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{=[--NH}_2\text{,--COOH]} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{[--C(CH}_3\text{)=CH--CH=C(CH}_3\text{)--]}=\text{N--C}\equiv\text{[=CH--C(COOH)=CH--CH=CH--]}$ . Das Reactionsproduct wird in verdünnte Essigsäure gegossen und der sich ausscheidende flockige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin; sie krystallisirt in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkte 134 bis 135°. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser löslich, die Salze der Schwermetalle sind unlöslich und verschiedenartig gefärbt. — Beide Pyrrolderivate geben die für Pyrrole charakteristische *Fichtenspanreaction* <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 558. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1202 f., 1633. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1203; Paal: Gewinnung von Dimethylpyrrol aus Acetonylacetone und Ammoniak. — <sup>4)</sup> Vgl. Knorr: Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.4, diesen JB: Ketone.

Th. Liweh<sup>1)</sup> untersuchte das  $\beta$ -Naphtol<sup>2)</sup> krystallographisch. Krystallsystem: monosymmetrisch;  $a : b : c = 1,3726 : 1 : ?$  —  $\beta = 59^\circ 54'$ . Die Krystalle sind dünn, tafelförmig durch Vorwalten der Basis  $OP$  (001), zeigen ein primäres Prisma:  $\infty P$  (110) und ein positives Orthodoma. Winkel:  $110 : \bar{1}10 = 80^\circ 12'$ ;  $110 : 001 = 71^\circ 9'$ .

M. Ilinski<sup>3)</sup> hat den früher von Ihm als *Nitrosoamido-naphtalin*<sup>4)</sup> beschriebenen Körper, sowie die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Aether der Nitrosonaphtole näher untersucht. — Der  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol-Aethyläther,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_5]_{[\alpha]}, =O]_{[\beta]}$ ; gelbe, seideglänzende Nadeln, entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die alkoholisch-ätherische Lösung von trockenem Nitroso- $\beta$ -naphtolsilber. Alkali verwandelt den Aether in eine amorphe, graue Substanz, welche wie der Aether selbst zusammengesetzt und vielleicht ein Polymeres desselben ist. Erwärmt man gleiche Theile von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol-Aethyläther und salzsaurem Hydroxylamin mit 80 procentigem Alkohol und setzt dann Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche abfiltrirt, in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können. Es entsteht so *o-Naphtalindioxim- $\alpha$ -Aethyläther*,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_5]_{[\alpha]}, =NOH]_{[\beta]}$ , welcher in derben, grüngelben Nadeln vom Schmelzpunkte  $153^\circ$  krystallisirt, in verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und Benzol ziemlich schwer löslich, in Wasser und Petroleumäther unlöslich ist. — Kocht man die alkalische Lösung des Körpers, so scheidet sich das Goldschmidt'sche Anhydrid,  $C_{10}H_5N_2O$ <sup>5)</sup>, aus. Das *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_5]_{[\alpha]}, =NOK]_{[\beta]}$ , wird aus der alkoholischen Lösung des Aethers durch alkoholisches Kali in derben, braunen Nadeln ausgefällt. — Auf den isomeren  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol-Aethyläther wirkt salzsaures Hydroxylamin beim Kochen in alkoholischer Lösung nur schwer ein; neben unverändertem Aether liefs sich nur das Goldschmidt'sche Anhydrid nachweisen. — Zur Gewinnung von *o-Naphtalin- $\alpha$ -oxim-*

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 249. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1870, 4 (Groth). — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 840. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 1011 f. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 968.

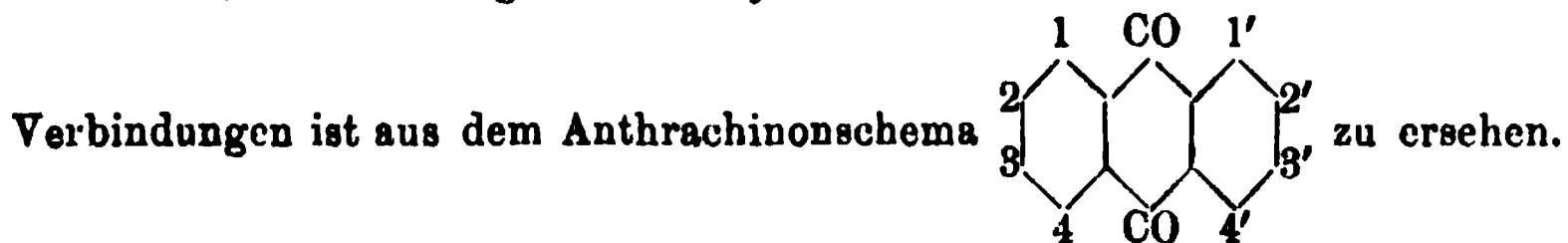


$\beta$ -imid,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOH_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$ , wird Nitroso- $\beta$ -naphtol mit 10procentigem, wässerigem Ammoniak unter Luftabschluss im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die sich ausscheidenden grünen Nadeln werden abgesaugt, mit Ammoniak gewaschen, in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat unter Kühlung mit Ammoniak gefällt. Die Base fällt dann in kristallinischen, grünen Flocken aus, welche aus verdünntem Alkohol in grünen Nadeln vom Schmelzpunkte 150 bis 152° anschießen und in den üblichen Lösungsmitteln — außer Ligroin — beim Erwärmen leicht löslich sind. Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Säure. Die purpurroth gefärbten Lösungen ihrer Alkalisalze werden beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der grünen Base zersetzt. Das salzsaure Salz,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH.HCl]$ , gelbe Blättchen, bildet sich durch Zusatz von Aethylalkohol, welcher mit rauchender Salzsäure angesäuert ist, zu der Lösung der Base in Amylalkohol und Fällen mit Aether. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich beim Stehen oder Aufkochen unter Bildung von Nitroso- $\beta$ -naphtol. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das salzsaure o-Naphtalin- $\alpha$ -oxim- $\beta$ -imid-Platinchlorid,  $[C_{10}H_6(NO H)(NH.HCl)]_2.PtCl_4.H_2O$ , in gelborangefarbenen Nadeln aus. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether rothe, kreuzförmig verwachsene Prismen des wasserfreien Salzes gefällt. Das salpetersaure Salz,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH.HNO_3]$ , entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes in schönen, grossen Tafeln. o-Naphtalin- $\alpha$ -oxim- $\beta$ -imid-Kalium,  $C_{10}H_6 \equiv [=NOK_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$ , läßt sich erhalten, wenn man Naphtalinoximimid in Alkohol löst, vorsichtig mit alkoholischem Kali bis zum Eintreten einer purpurrothen Färbung versetzt und dann mit Aether fällt. Das Salz bildet ein dunkelrothes Pulver, welches sich in absolutem Alkohol unzersetzt löst, gegen Feuchtigkeit aber sehr empfindlich ist und sich an der Luft unter Rückbildung der grünen Base zersetzt. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung von Naphtalinoximimid entsteht das bereits

von Goldschmidt<sup>1)</sup> dargestellte *Diisonitrosonaphtalindihydrür* (*o-Naphtalindioxim*),  $C_{10}H_6 \equiv [(=NOH)_2]$ . — Behandelt man die alkoholische Lösung des neutralen salzsauren Naphtalinoximimids mit salpetrigsaurem Kalium, so scheiden sich nach dem Aufkochen gelbe Krystalle eines *Kaliumsalzes* von der Formel  $C_{10}H_6 \equiv [=NOK_{[\alpha]}, =N(NO)_{[\beta]}]$  aus. Die dem Salze zu Grunde liegende Nitrososäure darzustellen, gelang nicht. Durch unterbromigsaures Alkali oder Ferricyankalium wird das Naphtalinoximimid glatt zu *o-Naphtalindioxim-Anhydrid*,  $C_{10}H_6N_2O$  (Goldschmidt'sches Anhydrid<sup>2)</sup>), oxydirt. — Leitet man Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte salzsaure Lösung des Naphtalinoximimids, so wird dieses zu einer Base reducirt, welche in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkte 92 bis 95° krystallisiert und vielleicht als ein *Naphtylendiimid* aufzufassen ist. — Nach dem Ergebnisse der Untersuchung muß für das früher<sup>3)</sup> als *Nitrosoamidonaphtalin* bezeichnete Ammoniakderivat des Nitroso- $\beta$ -naphtols die Formel  $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH]$  angenommen und dieses demnach *o-Naphtalin- $\alpha$ -oxim- $\beta$ -imid* genannt werden. Da also aus einem Nitrosonaphtol sich eine Imidoximverbindung gebildet hatte, so ist hierdurch die Chinonoximformel der *Nitroso-naphtole* bewiesen.

E. L. Cahn<sup>4)</sup> stellte — entsprechend der von Seuberlich<sup>5)</sup> durchgeführten Condensation von Benzoësäure und Gallussäure zu Anthragallol — *Methylanthragallole* dar, indem Er die drei *Toluylsäuren* mit Gallussäure condensirte. Außer Rufigallussäure können sich in diesem Falle vier isomere Methylanthragallole bilden, nämlich je ein Isomeres aus o- und p-Toluylsäure und Gallussäure und zwei Isomere aus m-Toluylsäure und Gallussäure<sup>6)</sup>. — Die vier Methylanthragallole sind unter sich und dem

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 970. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 968, 970. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1011 f. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2333. — <sup>5)</sup> JB. f. 1877, 807; vgl. auch JB. f. 1885, 1290. — <sup>6)</sup> Die Stellung des Methyls in den nachstehend beschriebenen



Anthragallol sehr ähnlich; sie sind in Alkohol leicht löslich, lösen sich in concentrirtem Alkali mit grüner, in verdünntem Alkali mit violetter, in heißem Ammoniak mit schön blauer Farbe. Die rothen Lösungen des Anthragallols und der Methylantragallole in concentrirter Schwefelsäure zeigen fast dieselben Absorptionsstreifen. Durch eine Spur Salpetersäure werden diese Lösungen grün gefärbt, durch mehr Salpetersäure entfärbt. — *1-Methylantragallol*,  $C_6H_3(CH_3)(CO)_2=C_6H(OH)_3$ , entsteht durch 12- bis 15stündiges Erhitzen von 3 Thln. o-Toluylsäure und 2 Thln. Gallussäure auf schliesslich 130 bis 135° und fällt aus Alkohol in goldgelben Flocken aus. Es sublimirt in orangerothern, langen Nadeln, schmilzt bei 297 bis 298° und ist in heißem Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich. Von heißem Wasser wird es ziemlich reichlich mit weinrother Farbe aufgenommen, beim Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether geht es mit gelber Farbe in diesen über, Säuren fällen es aus der wässerigen Lösung in eigelben Flocken. *Triacetyl-1-methylantragallol*,  $C_6H_3(CH_3)(CO)_2=C_6H(C_2H_3O_2)_3$ , durch Acetyliren der vorigen Verbindung und Umkrystallisiren aus Eisessig gewonnen, bildet hellschwefelgelbe, mikroskopische Täfelchen vom Schmelzpunkte 208 bis 210° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. — *3-Methylantragallol* entsteht entsprechend seinem eben beschriebenen Isomeren, welchem es vollkommen gleicht, aus p-Toluylsäure und Gallussäure. Es schmilzt bei etwa 275° und sublimirt in orangerothern, baumförmig verwachsenen Nadelchen. Das *Triacetyl-3-methylantragallol* krystallisirt aus Eisessig in kleinen, gelben, goldglänzenden Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 208°. — *2-Methylantragallol* und *4-Methylantragallol* erhält man gleichzeitig aus m-Toluylsäure und Gallussäure als ein ziegelrothes Aggregat mikroskopischer Nadeln. Die — äusserst schwierige — Trennung der beiden Isomeren kann durch häufige fractionirte Krystallisation ihrer Acetylverbindungen aus mit Eisessig angesäuertem Alkohol bewerkstelligt werden. Die getrennten Acetylverbindungen werden dann mit Schwefelsäure zersetzt und die Farbstoffe aus Alkohol umkrystallisirt. Das eine dieser Methyl-

anthragallole schmilzt bei 312 bis 313°, sein Acetylderivat (Nadeln) bei 188 bis 190°. Das andere schmilzt bei 235 bis 240° und seine Acetylverbindung (kleine Prismen) bei 217 bis 218°.

---

### Aldehyde; Ketone; Campher; Chinone.

Diese Capitel müssen leider abermals, aus den schon im vorigen Jahre <sup>1)</sup> angegebenen Gründen, nachgetragen werden. Jedoch ist nach Möglichkeit dafür gesorgt, daß derartige Verschiebungen in Zukunft nicht mehr stattfinden. F.

---

### Säuren der Fettreihe \*).

L. Th. Reicher <sup>2)</sup> hat weitere Versuche über die *Geschwindigkeit der Verseifung* <sup>3)</sup> mitgeteilt. Er fand, daß das Verhältniß der Verseifungsgeschwindigkeit  $k_1/k$  bei der Einwirkung von Natron und Baryt auf denselben *Ester* keine einfache Beziehung zeigt und daß die Verseifung sowohl von der Natur der Basen wie der Ester abhängt. Ferner wurde der Einfluß der Temperatur auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei Essigsäureäthyläther und Natron studirt und die Beziehung zwischen Temperatur und Verseifungsgeschwindigkeit durch eine Formel ausgedrückt.

Ueber die Abhandlung von Hanriot <sup>4)</sup> „*Die Zersetzung der Säuren der Fettreihe in der Hitze*“ wurde schon berichtet <sup>5)</sup>.

A. P. N. Franchimont <sup>6)</sup> hat das Studium der Einwirkung der *Salpetersäure* auf die *zweibasischen Säuren* fortgesetzt <sup>7)</sup>. *Methylmalonsäure* wurde in kleinen Portionen von 0,2 g täglich etwa

---

\*) Bearbeitet von Dr. Hotter.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1311. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 282, 103. Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 51 (Ausz.). — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1312. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 79. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1313. — <sup>6)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 281. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1316.

zwei Monate lang in eine gröfsere Menge Salpetersäure mit der Vorsicht eingetragen, dafs keine Wärmeentwicklung auftrat. Wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, sodann neutralisirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht *Trinitroäthan*, welches, durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, den Schmelzpunkt 55 bis 56° zeigte, in denselben über. Dasselbe ist ausserordentlich leicht flüchtig und greift den Organismus sehr an. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde destillirt und liefs sich im Destillate *Essigsäure* mittelst ihres Silbersalzes nachweisen. — Ferner wurde noch das Verhalten der *Allylmalonsäure* gegen Salpetersäure studirt.

Fr. Iwig und O. Hecht<sup>1)</sup> untersuchten die Producte der *trockenen Destillation* einiger *fettsauren Silbersalze*. Die Destillation des *Silberacetats* wurde aus einer im Paraffinbade stehenden Retorte ausgeführt. Die Zersetzung begann bei 210° und war bei 240° im vollen Gange. Da aber zur Vollendung derselben eine höhere Temperatur nöthig war, so wurden die weiteren Destillationen im Sandbade vorgenommen. Das Destillat bestand aus unreiner Essigsäure, der Rückstand in der Retorte aus einem Gemenge von Silber und Kohle. Der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes wurde im Mittel zu 3,2 Proc. gefunden, während sich nach der unten folgenden Zersetzungsgleichung 2,7 Proc. berechnen. Unter den gasförmigen Zersetzungsproducten konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden, so dafs also die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung  $4 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag} = 3 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{C} + 4 \text{Ag}$  verläuft. Die Zersetzung des *buttersauren Silberoxydes* verläuft weniger glatt. Als flüchtige Producte der Destillation konnten nur *Normalbuttersäure* und Kohlensäure nachgewiesen werden. Der neben Silber verbleibende Rückstand besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthält auch eine kleine Menge von theerigen Bestandtheilen. Die Zersetzung entspricht der Hauptsache nach folgender Gleichung:  $8 \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag} = 7 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 3 \text{C} + 8 \text{Ag}$ . Die Reaction ist nicht ganz einheitlich, was sowohl aus der Beschaffenheit des

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 238.

Rückstandes, als auch aus der Unreinheit der überdestillirten Buttersäure hervorgeht.

H. Baubigny<sup>1)</sup> fand, daß durch die Einwirkung von *Säureamiden* auf Alkohole und Phenole<sup>2)</sup> erstere in *Amine* übergehen. Der von Seifert<sup>3)</sup> beobachtete Uebergang von Amiden in Amine durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureamide ist nur ein specieller Fall der von Ihm und Calm<sup>2)</sup> studirten Reaction. Bei der Bildung von *Aethylanilin* aus *Acetanilid* und Natriumäthylat entsteht zunächst Natriumacetanilid und Alkohol und diese wirken dann ein; auch aus Aethylalkohol und Acetanilid entsteht bei 200° Aethylanilin.

Berthelot und André<sup>4)</sup> theilten einige Versuche über die Einwirkung von Salzsäure, Magnesia, Aetznatron und Wasser auf *Harnstoff*, *Asparagin* und *Oxamid* in sehr verdünnten Lösungen mit, bei welchen das frei gewordene Ammoniak bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß Harnstoff leichter durch Säuren, Asparagin leichter durch Basen zersetzt wird. Die bei den meisten Versuchen ins Spiel kommenden Quantitäten Ammoniak sind übrigens so minimale, daß manche der allgemeinen Schlussfolgerungen recht gewagt erscheinen (H.).

R. Stephan<sup>5)</sup> hat gefunden, daß die Methode von Tiemann und Friedländer<sup>6)</sup>, sowie Tiemann und Piest<sup>7)</sup> zur Darstellung *substituirtter Amidosäuren* aus den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde auch in der *Fettreihe* anwendbar ist.  $\alpha$ -*Anilidopropionitril*,  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CN}$ , wird dargestellt, indem man Acetaldehydcyanhydrin (gewonnen durch Digestion von käuflichem Aldehyd mit 1 Mol. Blausäure in verschlossenen Flaschen im Wasserbade) mit 1 Mol. Anilin 4 bis 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es schmilzt bei 92°. In kochendem Wasser löst es sich unter theilweiser Zersetzung in seine Componenten. Heiße Salzsäure nimmt es ziemlich reichlich auf; beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 86° schmelzen und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 149. — <sup>2)</sup> Calm, JB. f. 1881, 567. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1449. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 103, 1051. — <sup>5)</sup> Chem. Centr. 1886, 470. — <sup>6)</sup> JB. f. 1881, 792. — <sup>7)</sup> Dasselbst 793.

durch Wasser unter Abscheidung des Nitrils zersetzt werden, daher als salzsaures Nitril zu betrachten sind <sup>1)</sup> (ebenso verhält sich das Nitril gegen verdünnte Schwefelsäure). Dagegen läßt sich das Nitril weder durch Salzsäure noch durch Kalilauge in die entsprechende Säure überführen. Die Umwandlung desselben in  $\alpha$ -Anilidopropionamid,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$ , erfolgt durch Behandlung mit concentrirter oder mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Wasser versetzter Schwefelsäure. Das Amid schmilzt bei 140 bis 141°. Es wird durch Kochen oder längeres Stehen mit concentrirter Salzsäure in  $\alpha$ -Anilidopropionsäure,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , übergeführt, welche bei 163° schmilzt und unzersetzt sublimirt, durch Kochen mit Kalilauge sich dagegen unter Abspaltung von Ammoniak und Anilin zersetzt. Brom führt das obige Nitril in  $\alpha$ -Anilidotribrompropionitril,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_3)\text{CN}$ , über, welches gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 130° bildet. In analoger Weise wurden die nachstehenden Verbindungen erhalten.  $\alpha$ -p-Toluidopropionitril,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CN}$ , schmilzt bei 82°,  $\alpha$ -p-Toluidopropionamid,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CONH}_2$ , bei 145°,  $\alpha$ -p-Toluidopropionsäure bei 152°; letztere zieht leicht Feuchtigkeit an und färbt sich dabei gelblich.  $\alpha$ -o-Toluidopropionitril schmilzt bei 72 bis 73°,  $\alpha$ -o-Toluidopropionamid bei 125°,  $\alpha$ -o-Toluidopropionsäure, aus wässriger Lösung abgeschieden, bei 123°, aus alkoholischer bei 116°; mit der Erniedrigung des Schmelzpunktes ist eine Bräunung der nadelförmigen Krystalle verbunden. Sie ist nicht sublimirbar.  $\alpha$ -p-Toluidodibrompropionitril,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{CH}_3)\text{CN}$ , schmilzt bei 117°,  $\alpha$ -o-Toluidodibrompropionitril bei 105°.

W. H. Perkin <sup>2)</sup> berichtete über die *Bildung* von *Säuren* bei der Einwirkung von Anhydriden und Salzen auf *Aldehyde* und über die *Bildung* von *Ketonen* aus den Verbindungen von Anhydriden mit Salzen. Er hält Seine <sup>3)</sup> Ansicht, daß bei der Bildung der *Zimmtsäure* und ihrer Homologen aus Benzaldehyd, Säureanhydrid und Salz die Condensation zwischen Aldehyd und Anhydrid und nicht,

<sup>1)</sup> Die salzsauren Lösungen dieses und der folgenden Nitrile geben mit alkoholischem Platinchlorid schön goldgelbe Krystallblättchen, welche durch Wasser zersetzt werden. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 817. — <sup>3)</sup> JB. f. 1877, 789 f.



wie R. Fittig<sup>1)</sup> annimmt, zwischen Aldehyd und Salz stattfindet, aufrecht. Es entstehen nämlich beim Erhitzen von Benzaldehyd, *Isobuttersäureanhydrid* und Natriumacetat auf 170° Kohlensäure und *Butenylbenzol*. Wäre zwischen Aldehyd und Salz eine Condensation eingetreten, so müßte keine Kohlensäure, wohl aber Zimmtsäure auftreten. Ebenso entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und *Natriumisobutyrat* nur sehr wenig Kohlensäure, aber viel Zimmtsäure. Daß Fittig bei letzterer Reaction keine Zimmtsäure erhalten hatte, lag daran, daß Er bei Temperaturen unter 100° arbeitete, bei welcher Temperatur sich nur Phenoxypivalinsäure bildet. Mit der Ansicht Perkin's stimmt auch das Resultat, daß man viel *Phenoxypivalinsäure* erhält, wenn man Isobuttersäureanhydrid und Natriumacetat, dagegen nur wenig, wenn man Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat einwirken läßt, vollkommen überein. Wird Natriumacetat mit *Essigsäure-* resp. *Buttersäureanhydrid* bis auf 200° erhitzt, so entsteht Kohlensäure, Natriumacetat und *Aceton* resp. Kohlensäure, Natriumbutyrat und *Methylpropylketon*. Man kann annehmen, daß bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Natriumacetat eine Verbindung entsteht, welche später in Kohlensäure, Natriumsalz und Keton zerfällt.

A. Michael<sup>2)</sup> berichtete über den Zusammenhang zwischen *Anilidbildung* und der *Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren*. Bringt man *Monobromcitronsäure* mit Anilin im Aequivalentverhältniß zusammen, so scheidet sich das *saure Anilinsalz* in kleinen, weißen Täfelchen vom Schmelzpunkt 120° aus. Das Salz ist nicht sehr beständig, indem es sich beim Stehen mit Wasser und noch viel schneller beim Kochen mit Wasser in das *saure Anilid*,  $C_6H_5Br(CONHC_6H_5)CO_2H$ , große prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, verwandelt. Eine verdünnte Lösung von *Maleinsäure* löst Anilin in der Kälte auf und beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das *Anilid der Maleinsäure*,  $C_6H_5(CONHC_6H_5)_2$ , in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° aus. Die *Fumarsäure*, in ähnlicher

1) JB. f. 1885, 1322. — 2) Ber. 1886, 1372 und 1377.

Weise behandelt, läßt sich stundenlang kochen, ohne Zersetzung zu erleiden. Dieser Unterschied zwischen den beiden Säuren findet sich auch bei allen ihren Derivaten. Bringt man *Monobrommaleinsäure* in concentrirter wässeriger Lösung mit Anilin in molekularem Verhältniß zusammen, so scheidet sich das saure *Anilinsalz* in Tafeln vom Schmelzpunkt 128 bis 128,5° aus. Läßt man nun die wässerige Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man das saure *Anilid der Phenylamidomaleinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}(\text{CONHC}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ , eine krystallinische, bei 176° schmelzende, in Salzsäure unlösliche Verbindung. Kocht man die wässerige Lösung des sauren Anilinsalzes und setzt nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen noch 1 Mol. Anilin hinzu, so scheidet sich beim weiteren Erhitzen ein Gemisch von Anilid und dem *Anil der Phenylamidomaleinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\overline{\text{C}=\text{CHCO}-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{CO}}$ , aus. Man trennt beide Substanzen durch Auskochen mit Wasser, worin das saure Anilid löslich ist. Das Anil bildet hellgelbe, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Es löst sich beim mehrtägigen Stehen in Alkalien, wobei es in die Säure übergeht. *Monobromfumarsäure* liefert ebenfalls ein saures *Anilinsalz*, das bei 153 bis 154° schmilzt und in Salzsäure leicht, in Wasser viel unlöslicher als das entsprechende Salz der Brommaleinsäure ist. Die wässerige Lösung dieses Salzes erleidet beim Stehen keine Veränderung. Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Monochlorfumarsäure*. Ihr saures *Anilinsalz* bildet in Wasser schwer lösliche, bei 178° schmelzende Prismen. Werden die beiden Anilinsalze der Brom- und Chlorfumarsäure unter Zusatz von Anilin gekocht, so erhält man die nämlichen halogenfreien Verbindungen wie bei der Maleinsäure. Es findet somit ein Uebergang einer Fumarsäureverbindung in das Maleinsäurederivat statt. Um zu ermitteln, ob eine zu untersuchende Säure der Malein- oder Fumarsäurereihe angehört, hat man nur eine geringe Quantität der Säure mit Anilin zu sättigen, alsdann die gleiche Menge der Säure zuzusetzen und die Lösung entweder einige Tage sich selbst zu überlassen oder zu kochen. Erhält man dann einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag,

so hat man es mit einer zur Maleinsäurereihe gehörenden Säure zu thun. Erhitzt man äquivalente Mengen *Aconitsäure* und Anilin zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein öliges Product, dann später das *Dianilid der Aconitsäure*<sup>1)</sup> aus. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in strohgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 215 bis 217°. Kocht man eine wässrige Lösung des sauren Anilinsalzes der Acetylendicarbonsäure, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein weißer Niederschlag.

Derselbe und G. M. Palmer<sup>2)</sup> haben die Untersuchung über *Anilidbildung* weiter verfolgt. Versetzt man eine 10procentige Lösung von *Maleinsäure* mit genügend Anilin, um das saure Salz zu bilden, und überläßt die Lösung einige Tage sich selbst, so scheidet sich *Maleinanilsäure*,  $C_6H_5=(CONHC_6H_5)CO_2H$ , in bei 207° schmelzenden Prismen aus. Die *Citraconsäure* bildet beim Kochen mit Anilin das bei 98° schmelzende *Anil*; beim Stehenlassen der wässrigen Lösung ihres sauren Anilinsalzes erhält man *Citraconanilsäure* in großen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkte 175°. Ein ganz ähnliches Resultat erhält man beim Stehenlassen oder Kochen einer wässrigen Lösung des sauren itaconsauren Anilins. Die erhaltene *Itaconanilsäure* stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Gottlieb<sup>3)</sup> erhaltenen Verbindung überein. *Phtalsäure* mit Anilin zusammengebracht, liefert das saure Anilinsalz, welches, in wässriger Lösung gekocht, *Phtalanil* in bei 203° schmelzenden Prismen ausscheidet. *Iso-* und *Terephtalsäure*, mit Wasser und Anilin im Aequivalentverhältniß erhitzt, bleiben ganz unverändert und bilden kein Anilinsalz. Man kann also die Phtalsäure von ihren Isomeren durch die Anilinprobe leicht unterscheiden. — A. Michael<sup>4)</sup> hat an die vorstehenden Versuche über Anilidbildung theoretische Betrachtungen über die *Isomerie* in der *Fettreihe* geknüpft. Er zieht daraus den Schluß, daß jede ungesättigte Fettsäure der Maleinsäurereihe, welche ein Anilid liefert, eine der Maleinsäure analoge Verbindung ist. Der *Itaconsäure* käme die Meilly'sche Formel<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> JB. f. 1852, 469; f. 1856, 457. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1375. — <sup>3)</sup> JB. f. 1851, 394. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1381. — <sup>5)</sup> JB. f. 1874, 610.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ , der *Citracon-* und *Mesaconsäure* die folgende Constitutionsformel  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$  zu. Er schlägt vor, bei ähnlichen Isomerieverhältnissen, wobei eine Substanz beim Erhitzen in das beständigere Isomere übergeht, die erstere (sic!) Verbindung dadurch zu bezeichnen, daß man *Allo* dem Namen der beständigeren Verbindung vorsetzt. Fumarsäure, Isocrotonsäure wären als Allomalein- resp. Allocrotonsäure zu bezeichnen.

J. M. Lovén<sup>1)</sup> hat die Untersuchung über die *Sulfoderivate* der *Fettsäuren*<sup>2)</sup> fortgesetzt. 2 Mol.  $\alpha$ -Brombuttersäureäthyläther<sup>3)</sup> wurden mit 1 Mol. Kaliumsulfhydrat und Kalihydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, der erhaltene Thiodibuttersäureäther mit alkoholischem Kali verseift und aus dem Baryumsalz durch verdünnte Schwefelsäure die freie  $\alpha$ -Thiodibuttersäure,  $\text{S}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H})_2$ , gewonnen. Die Säure bildet seidglänzende, halbkugelförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt  $105^\circ$  und ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Das *Baryumsalz*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_4\text{Ba}$ , ist eine strahlig-krystallinische, wasserfreie Masse. Wird das Natriumsalz der Thiodibuttersäure mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat (1 procentige Lösung) oxydirt, so geht die Säure in *Sulfondibuttersäure*,  $\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H})_2$ , über, welche in quadratischen Octaëdern vom Schmelzpunkt  $152^\circ$  krystallisirt. Wird der Isobuttersäureäthyläther in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumsulfid in Reaction gebracht, so erhält man *Thiodiisobuttersäure* (*Thiodiacetonsäure*),  $\text{S}[-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Säure krystallisirt in großen Tafeln oder Prismen, welche in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Schon unter  $100^\circ$  fängt die Säure an, zu sublimiren. Das *Baryumsalz*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_4\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet in kaltem und heißem Wasser fast unlösliche Nadeln. Kaliumpermanganat oxydirt die Säure in alkalischer Lösung zu *Sulfondiisobuttersäure*,  $\text{SO}_2[-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}]_2$ , welche in glänzenden Blättchen erhalten wird und mit der aus Sulfondiessigsäure<sup>4)</sup> dargestellten Säure

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 101. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1090. — <sup>3)</sup> JB. f. 1874, 591. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1884, 1090.

identisch ist. Das Baryumsalz,  $C_8H_{12}SO_6Ba \cdot 3H_2O$ , krystallisirt in büschelförmigen, schwer löslichen Nadeln. Als Nebenproduct bei der Darstellung der Thiodiacetonsäure erhält man *Thioacetonsäure-Aethyläther* nach der Gleichung  $(CH_3)_2=CH-CO_2C_2H_5 + KSH = (CH_3)_2=C(SH)-CO_2C_2H_5 + KBr$ . Wird die ätherische Lösung dieses Aethers mit Kupfersulfat geschüttelt, so scheidet sich die unlösliche *Kupferverbindung*  $(CH_3)_2=C(SCu)-CO_2C_2H_5$  <sup>1)</sup> aus und in der Lösung verbleibt *Dithiodiisobuttersäure-Aethyläther*, welcher mit alkoholischem Kali verseift die freie *Dithiodiisobuttersäure*,  $S_2[(CH_3)_2=C(CO_2H)-]_2$ , in dünnen, silberglänzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen Blättchen liefert. Bromisovaleriansäureäther giebt mit Kaliumsulfid die *Thiodiisovaleriansäure*,  $S(C_4H_8CO_2H)_2$ , welche aus heißem Wasser sich zunächst als Oel, dann in kleinen, glänzenden Krystallen ausscheidet. Erhitzt man ein Gemenge von Sulfondiessigäther (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Isopropyljodid (2 Mol.) einige Stunden auf 120°, so erhält man *Sulfondiisovaleriansäure-Aethyläther*, welcher dann durch Verseifung die freie *Sulfondiisovaleriansäure*,  $SO_2(C_4H_8CO_2H)_2$ , als nicht krystallisirendes Oel liefert. Das *Baryumsalz*,  $C_{10}H_{16}SO_6Ba \cdot 7H_2O$ , ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln. Dieselbe Säure erhält man auch durch Oxydation der Thiodiisovaleriansäure.

A. Michael<sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf die *Aether organischer Säuren*. Durch Erhitzen von *Phenylacetat* und Phosphorchlorid in äquivalenten Mengen am Rückflusskühler, Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Uebertreiben des erhaltenen Oeles im Wasserdampfstromer erhält man *Trichlorphenoxyäthylen*,  $CCl_2=CCl-OC_6H_5$ , vom Schmelzpunkt 25,5°. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung  $CH_3-CO_2C_6H_5 + 3PCl_5 = CCl_2=CCl-OC_6H_5 + POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$ . Derselbe Körper wird auch bei der Einwirkung von *Kaliumphenylat* auf Perchloräthylen erhalten. Aus m-Phenylacetat und Phosphorchlorid entsteht das in Prismen krystallisirende,

<sup>1)</sup> Lovén giebt der Verbindung unbedenklich diese Formel, obwohl sie nach der Analyse nicht 1 Aeq., sondern 1 Atom Kupfer enthält. —

<sup>2)</sup> Ber. 1886, 845.

$c : m = 81^{\circ} 46'$ ;  $a : M = 60^{\circ} 46,5'$ ;  $c : \tau = 50^{\circ} 57'$ . Die Kristalle sind wasserhell, luftbeständig und trüben sich erst bei circa  $80^{\circ}$ .

W. Dijew<sup>1)</sup> hat den bei der Einwirkung von Silberacetat auf den *Tetrabromessigester* des *Diallylcarbinols*,  $C_7H_{11}Br_4(OC_2H_5O)$ , entstehenden *Essigester*,  $C_7H_{11}O(OC_2H_5O)_3$ , untersucht. Diesen Ester bereitete Er nach der Methode von Saytzev<sup>2)</sup>, nur mit dem Unterschiede, daß das Reactionsproduct auf dem Oelbade unter gewöhnlichem Druck erwärmt wurde. Behufs der Analyse des so erhaltenen Essigesters wurde derselbe mehrere Tage lang mit wässriger oder auch alkoholischer Aetzbariumlösung verseift, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt.

G. Gehring<sup>3)</sup> hat *Monochloressigsäure-Normalbutyläther* dargestellt durch Sättigen eines Gemenges gleicher Moleküle Monochloressigsäure und normalen Butylalkohols (Siedepunkt  $116^{\circ}$ ) mit Chlorwasserstoff. Der Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch und brennendem Geschmack, dem specifischen Gewichte 1,103 bei  $0^{\circ}$ , 1,081 bei  $15^{\circ}$  und dem Siedepunkte  $175^{\circ}$ . Die Dampfdichte entsprach der Berechnung.

L. Hugounenq<sup>4)</sup> stellte *Monochloressigsäure-Amyläther*,  $CH_3Cl-CO_2C_5H_{11}$ , durch Erhitzen der theoretischen Mengen von krystallisirter Monochloressigsäure und Amylalkohol (Siedepunkt  $132^{\circ}$ ) mit einer kleinen Quantität concentrirter Schwefelsäure im Oelbade, Eingießen des Reactionsproductes in kaltes Wasser, Trocknen des erhaltenen Oeles über Chlorcalcium und Fractioniren der Flüssigkeit dar. Die größte Menge des Oeles destillirt bei  $187$  bis  $194^{\circ}$ . Der Aether ist eine ungefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche; er ist fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, besitzt bei  $0^{\circ}$  das specifische Gewicht 1,063 und siedet bei  $190^{\circ}$  (751,5 mm Druck). Seine Dampfdichte wurde zu 5,7 gegen die theoretische 5,6 gefunden.

<sup>1)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 59; Bull. soc. chim. [2] 45, 256 (Corresp.) — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 571. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1399; Bull. soc. chim. [2] 46, 146. —

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 328.

Nach G. André<sup>1)</sup> löst geschmolzenes *Acetamid* eine große Zahl wasserfreier Chloride, Bromide und Jodide auf. Zur Isolirung der entstehenden Verbindungen, welche den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog sind, ist es vortheilhafter, eine Lösung von Acetamid (10 g)<sup>1</sup> in absolutem Alkohol (40 ccm) anzuwenden. Trägt man in die gelinde erwärmte Lösung bei 120° entwässertes oder auch wasserhaltiges *Kupferchlorid* ein, filtrirt und verdunstet im Vacuum, so bilden sich grüne, weiche Warzen, welche von der Mutterlauge befreit, mit absolutem Alkohol gewaschen, dann zerrieben, zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet der Formel  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{CuCl}_2$  entsprechen. Aether befördert die Abscheidung von Krystallen der gleichen Formel. Im Wasserstoffstrome erwärmt, wird die Verbindung bei 100° hellgrün und schwärzt sich bei 130°. *Chlorcadmium* giebt bei gleichem Verfahren eine fein krystallisirte Verbindung  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{CdCl}_2$ . *Quecksilberchlorid* liefert Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Unter Anwendung von Aether als Fällungsmittel wird eine Verbindung  $\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HgCl}_2$  erhalten, welche bei 125° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. *Kobalt-* und *Nickelchlorür* geben Verbindungen, welche durch Ausfällung ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether gereinigt werden. Die *Kobaltverbindung*  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{CoCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ist ein sehr harter, blauer Niederschlag, welcher gegen 62° schmilzt und bei 110 bis 115° entwässert wird; die *Nickelverbindung*  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{NiCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ein grüner, krystallinischer Niederschlag, der sehr fest an den Gefäßwänden haftet.

Th. Elkan<sup>2)</sup> machte Mittheilung über die *isomeren Aldehydphenoxyessigsäuren*<sup>3)</sup>. *p-Aldehydphenoxyessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO}_{[1]}, \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}_{[4]})$ , entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von *p-Oxybenzaldehyd* und *Monochloressigsäure* auf dem Wasserbade und Hinzufügen von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Das Gemenge wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte Säure durch Ueberführung in das Calciumsalz gereinigt. Die

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 115. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3041. — <sup>3)</sup> A. Rössing, JB. f. 1884, 1041.



Säure krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen, bei  $198^{\circ}$  schmelzenden Blättchen und löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig. Mit Natriumdisulfit verbindet sich die Säure zu einer schwer löslichen, krystallinischen Verbindung. Sie röthet eine farblose Lösung von Rosanilin in wässriger, schwefliger Säure, reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Das *Silbersalz*,  $C_9H_7O_4Ag$ , krystallisirt in schönen Nadeln. Bromwasser erzeugt in der Lösung der Säure einen weissen, aus fein verzweigten Nadeln bestehenden Niederschlag der *Monobrom-p-aldehydphenoxyessigsäure*,  $C_9H_7BrO_4$ , vom Schmelzpunkte  $185^{\circ}$ . Ihr *Aethyläther*,  $C_{11}H_{12}O_4$ , schmilzt vollständig erst bei  $155^{\circ}$ , beginnt aber schon um  $100^{\circ}$  sich zu zersetzen. *m-Aldehydphenoxyessigsäure*,  $C_6H_4(CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[3]})$ , wird in analoger Weise wie die p-Säure dargestellt. Sie krystallisirt aus warmem Wasser in feinen, bei  $148^{\circ}$  schmelzenden Nadeln und zeigt ebenfalls deutlich die Aldehydreactionen. Von den angegebenen Lösungsmitteln wird sie leichter aufgenommen als die p-Säure, von welcher sie sich auch durch ein leicht lösliches Baryumsalz unterscheidet. Das *Silbersalz*,  $C_9H_7O_4Ag$ , krystallisirt gut. Durch Bromwasser entsteht in der concentrirten Lösung der Säure ein weisser, aus glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $154^{\circ}$  bestehender Niederschlag. Der *Aethyläther*,  $C_{11}H_{12}O_4$ , wird als Oel erhalten, welches im Vacuum erstarrt und dann erst bei  $120^{\circ}$  wieder schmilzt. Durch Oxydation der beiden Aldehydosäuren in alkalischer, wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat in starker Verdünnung erhält man die entsprechenden Dicarbonsäuren. *Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure*,  $C_6H_4(CO_2H_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[4]})$ , bildet weisse Nadeln, welche bei  $278^{\circ}$  schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Das *Silbersalz*,  $C_9H_6O_5Ag_2$ , ist schwer löslich. Die *Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure*,  $C_9H_8O_5$ , gewinnt man in weissen, bei  $206^{\circ}$  schmelzenden Krystallnadeln. Das *Silbersalz*,  $C_9H_6O_5Ag_2$ , krystallisirt gut. Das *Phenylhydrazinderivat* der p-Säure,  $C_6H_4(CH=N_2HC_6H_5)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$ ,

scheidet sich in feinen, gelbweissen, schwer löslichen Nadeln aus. Es schmilzt bei  $159^{\circ}$  und ist leicht löslich in Alkohol sowie Aether. Das *Phenylhydrazinderivat* der m-Säure,  $C_{15}H_{14}N_2O_3$ , wird in Nadeln vom Schmelzpunkte  $140^{\circ}$  erhalten. Condensirt man die beiden Aldehydosäuren nach dem Perkin'schen Verfahren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entstehen Derivate der Zimmtsäure, z. B. *Phenoxyessigsäure-p-acrylsäure* (*m-Cumaroxyessigsäure*),  $C_8H_4(CH=CH-CO_2H)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$ , die aus heissem Wasser in kugelförmigen Warzen krystallisirt, bei  $225^{\circ}$  schmilzt und sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin löst. Bromwasser giebt damit ein in Flocken ausfallendes Additionsproduct. *Phenoxyessigsäure-m-acrylsäure*,  $C_{11}H_{10}O_5$ , bildet weisse, bei  $219^{\circ}$  schmelzende Nadeln und unterscheidet sich kaum von der p-Säure. Die Condensation der *Aldehydosäuren* mit Acetaldehyd wurde auf folgende Weise bewirkt. Die verdünnte Lösung der Aldehydosäure wird mit 5 procentiger Natronlauge genau neutralisirt und auf einer Temperatur von 50 bis  $60^{\circ}$  gehalten; man setzt nun die Lösung des Acetaldehyds in viel kaltem Wasser allmählich hinzu und läßt gleichzeitig so viel Natronlauge tropfenweise zufließen, daß stets eine schwach alkalische Reaction vorhanden ist. Aus dem kalt gewordenen Reaktionsgemisch wird durch Ansäuern mit Schwefelsäure die entstandene Säure abgeschieden. *o-Acrylaldehydphenoxyessigsäure*,  $C_8H_4(CH=CH-CHO)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$ , bildet hellgelbe, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkte  $153^{\circ}$ . *m-Acrylaldehydphenoxyessigsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4 \cdot H_2O$ , krystallisirt in langen, gelblichen Nadeln, welche bei  $100^{\circ}$  schmelzen und ihr Wasser verlieren. *p-Acrylaldehydphenoxyessigsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$ , ist ein aus heissem Wasser undeutlich krystallisirender, gelblicher Niederschlag vom Schmelzpunkte  $182^{\circ}$ . Die drei isomeren Acrylaldehydphenoxyessigsäuren zeigen sowohl saure als aldehydische Eigenschaften. Sie färben eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung roth und reduciren ammoniakalische Silberlösung. Die Aldehydphenoxyessigsäuren condensiren sich ferner leicht unter Einfluß von verdünnter Natronlauge mit Aceton. Derart entsteht *Phenoxy-*

*essigsäure-o-vinylmethyleketon*,  $C_6H_4(CH=CH-COCH_3)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$ , das bei  $108^\circ$  schmilzt. Die *m-Verbindung*  $C_{12}H_{12}O_4$  krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt  $122^\circ$ . Die *p-Verbindung*  $C_{12}H_{12}O_4$  ist ein bei  $177$  bis  $178^\circ$  schmelzender Körper. *Condensation mit Hydroxylamin*. Man läßt ein Gemisch äquivalenter Mengen von aldehydphenoxyessigsäurem Natron und salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wässriger Lösung 24 Stunden stehen, säuert dann an und zieht das Product mit Aether aus. *o-Aldoximphenoxyessigsäure*,  $C_6H_4(CH=NOH)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$ , wird in schönen weissen Krystallblättchen vom Schmelzpunkte  $138^\circ$  erhalten. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, Ligroin und Chloroform. *m-Aldoximphenoxyessigsäure*,  $C_9H_9NO_4$ , krystallisirt in undurchsichtigen, grossen Spießsen, die bei  $145^\circ$  schmelzen. *p-Aldoximphenoxyessigsäure*,  $C_9H_9NO_4$ , krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte  $168^\circ$ . Mit Fehling'scher Lösung geben die drei Aldoximsäuren einen schmutziggrünen Niederschlag.

Derselbe<sup>1)</sup> hat ferner *Vanillinoxyessigsäure*,  $C_6H_3(CHO)_{[4]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_2CO_2H)_{[1]}$ , durch Zusammenschmelzen von Vanillin mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge (spec. Gewicht 1,3) dargestellt. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des dabei verdunstenden Wassers ist die Einwirkung beendet. Die aus heissem Wasser in feinen gelblichweissen Nadeln krystallisirende Säure schmilzt bei  $188^\circ$  und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und warmem Wasser. Salzsaures Phenylhydrazin fällt aus ihrer wässerigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag, Natriumdisulfit eine weisse, schwer lösliche Doppelverbindung. Die Säure giebt mit Fuchsin-schwefligsäure die Rothfärbung und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das *Silbersalz*,  $C_{10}H_9O_5Ag$ , fällt als weisser, beim Kochen mit Wasser sich bräunender Niederschlag aus. Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. Bei längerer Behandlung des Vanillins mit Kalilauge und Chloressigsäure erhält man

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3054.

*Vanillinsäureoxyessigsäure (o-Methoxy-phenoxyessigsäure-p-carbonsäure)*,  $C_6H_3(CO_2H)_{[4]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_2-CO_2H)_{[1]}$ . Die Säure krystallisirt aus warmem Wasser in weissen, feinen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkte  $256^\circ$  und ist in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich. Das grüne *Kupfersalz*,  $C_{10}H_8O_6Cu$ , ist selbst in heissem Wasser unlöslich. Silbernitrat liefert einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag.

J. Bongartz<sup>1)</sup> berichtete über die Verbindungen der *Aldehyde*, *Ketone* und *Ketonsäuren* mit der *Thioglycolsäure* und *Thiacetsäure*. Wasserfreie Thioglycolsäure und Aldehyde verbinden sich schon beim Stehen des Gemisches, schneller durch kurzes Einleiten von trockenem Salzsäuregas oder Zusatz von etwas trockenem Zinkchlorid. Bei Anwendung von wasserhaltiger Thioglycolsäure wird die Reaction verzögert. Die allgemeine Formel der erhaltenen Verbindungen, welche man als *Dithioaldehydessigsäuren* bezeichnen kann, wird durch  $R-CH=(SCH_2-CO_2H)_2$  ausgedrückt. Derart bereitete *Dithiobenzaldehydessigsäure* krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkte  $123$  bis  $124^\circ$ . *Dithiozimmtaldehydessigsäure* erscheint aus heissem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte  $145$  bis  $146^\circ$ , *Dithiooxybenzaldehydessigsäure* in undeutlichen Krystallen. *Dithio-m-nitrobenzaldehydessigsäure* bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkte  $134$  bis  $135^\circ$ , die *Dithio-p-nitro-benzaldehydessigsäure* glänzende, gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte  $164$  bis  $165^\circ$ . — *Dithioketonessigsäuren*,  $R-C(-R')=(SCH_2CO_2H)_2$ , entstehen beim Behandeln des Gemisches von Ketonen und Thioglycolsäure mit trockenem Zinkchlorid oder Salzsäuregas. Die so erhaltene *Dithioacetoneessigsäure* krystallisirt aus Chloroform in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkte  $133$  bis  $135^\circ$ , *Dithioacetophenoneessigsäure* aus Aether in grossen, farblosen, büschelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte  $138$  bis  $139^\circ$ . *Dithiobenzophenoneessigsäure* schmilzt bei  $163$  bis  $164^\circ$  und bildet farblose, undeutliche Krystalle. Mischt man Brenztraubensäure mit Thioglycolsäure, so scheiden sich Krystalle der *Thio-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1931.

*brenztraubensäureessigsäure*,  $(\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H})=\text{C}=(\text{OH}, \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})$ , aus, welche bei 109 bis 110° schmelzen. Die Säure zerfällt beim Erwärmen mit Wasser wieder in ihre Componenten, beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die flüssige Verbindung unter Abspaltung von Wasser und Brenztraubensäure in *Dithiobrenztraubensäureessigsäure*,  $(\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H})=\text{C}=(\text{SCH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$ . Leichter läßt sich letztere Säure darstellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch von Brenztraubensäure und Thio-glycolsäure. Sie bildet farblose Krystallkrusten vom Schmelzpunkte 159 bis 160°. — Bei der Vereinigung von Aldehyden mit *Thiacetsäure* werden unter Wasseraustritt *Dithioacetylaldehyde*,  $\text{R}-\text{CH}-(\text{SCOCH}_3)_2$ , gebildet. Leitet man durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Thiacetsäure trockenes Salzsäuregas, und krystallisirt die nach dem Erkalten erstarrte Masse aus Aether um, so erhält man *Dithioacetylbenzaldehyd* in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 147 bis 148°. Die Ausbeute beträgt 10 Proc. von der theoretischen Menge. Durch Oxydation der Dithioaldehydessigsäuren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (1:600) wurden die *Disulfone*,  $\text{R}-\text{CH}=(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ , erhalten, von denen das *Benzylidendimethylsulfon*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ , aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 162 bis 163° krystallisirt. Die *m-Nitroverbindung* dieses Sulfons schmilzt bei 181 bis 182°, die *Paraverbindung* bei 239 bis 240°.

Nach J. Plöchl<sup>1)</sup> geben die Nitroderivate des *Anilins* mit Chloressigsäure kaum Spuren der betreffenden *Nitroglycine*, wohl aber mit *Monobromessigsäure* durch Erhitzen für sich oder in wässriger Lösung. *o-Mononitrophenylglycin* (*o-Mononitroanilidessigsäure*),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{[1]}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH})_{[2]}$ , wird am besten dargestellt durch einstündiges Erhitzen etwa gleicher Theile *o-Nitroanilin* und *Bromessigsäure* auf 120 bis 130°, Ausziehen der Schmelze mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit einer Säure. Der gelbe Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus heißem Alkohol derbe, dunkelrothe, prismatische Krystalle. Dieselben schmelzen bei 192 bis 193° unter Zersetzung, lösen sich wenig in kaltem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 6.

Wasser, leichter in heißem, in Alkohol und 50procentiger Essigsäure, kaum in Aether. Das o-Nitrophenylglycin besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften und bildet schön krystallisirende Salze (das *Ammoniumsalz* bildet flache, glänzende, gelbrothe Prismen). Wird es mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat direct mit Soda neutralisirt, so fällt das innere Anhydrid der Amidoverbindung, d. h. *Oxydihydrochinoxalin*,  $C_6H_4=[-NH-CH_2-C(OH)=N-]$  oder  $C_6H_4=[-NH-CH_2-CO-NH-]$ , in glänzenden, farblosen oder schwach grauen Nadeln vom Schmelzpunkte 93 bis 94° aus. Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser, welches sie über Schwefelsäure verlieren. Die wasserfreie Base schmilzt bei circa 130°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. In Säuren wie Alkalien löst sie sich leicht unter Salzbildung, die Lösungen verändern sich an der Luft bald unter Bräunung. In heißen, kohlensauren Alkalien löst sich die Base ebenfalls leicht, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. Die *Kaliumverbindung* ist auch in überschüssiger Kalilauge sehr leicht löslich, während die *Natriumverbindung* durch Natronlauge in kleinen Blättchen ausgeschieden wird. Die Base verwandelt sich durch öfteres Umkrystallisiren und längere Berührung mit feuchter Luft in eine höher schmelzende, in derberen Prismen krystallisirende Verbindung. — *o-Mononitrotolylglycin*,  $C_6H_3(NH-CH_2-COOH_{[1]}, NO_2_{[2]}, CH_3_{[4]})$ , wird mittelst des 1.2.4-Nitrotoluidins<sup>1)</sup> in derselben Weise wie obiges o-Nitrophenylglycin dargestellt. Es ist letzterem in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich, krystallisirt jedoch weniger gut und schmilzt bei 189 bis 190°. Ebenso gleicht das durch Reduction erhaltene *Oxydihydrotoluchinoxalin*,  $C_9H_{10}N_2O$ , in seinen Eigenschaften dem Oxydihydrochinoxalin, es schmilzt jedoch erst bei circa 265° und ist daher mit dem von Hinsberg<sup>2)</sup> dargestellten Körper von gleicher Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte 124° vielleicht *isomer*.

<sup>1)</sup> Nölting und Collin, JB. f. 1884, 660. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 851 f. (Dihydropseudooxytoluchinoxalin).

A. Herrmann hat nach einer Mittheilung von B. Leuckart<sup>1)</sup> ebenfalls, und zwar vor dem Bekanntwerden der Untersuchungen von Hinsberg<sup>2)</sup> und Plöchl (S. 1308 f.), auf demselben Wege *o*-Mononitrotolylglycin und durch Reduction desselben das *Oxydihydrotoluchinoxalin* dargestellt. Die Angaben von Plöchl werden durchaus bestätigt. — R. Leuckart und Holzborn haben ferner aus *m*-Nitro-*p*-toluidin nach Sandmeyer's<sup>3)</sup> Methode *m*-Mononitro-*p*-tolunitril,  $C_6H_3(CH_3[1], NO_2[3], CN[4])$ , eine bei 99 bis 100° schmelzende Verbindung, dargestellt, um aus demselben säure-substituirte *o*-nitrite Benzylaminderivate und aus diesen durch Reduction den Cinnolin- resp. Chinoxalinkörpern isomere Verbindungen zu erhalten.

Nach B. Luedcke<sup>4)</sup> krystallisirt *Sarkosinplatinchlorid* monosymmetrisch.  $a : b : c = 1,0331 : 1 : 0,6744$ . Winkel:  $\beta = 75^\circ 27,4'$ . Beobachtete Formen:  $c = 0P(001)$ ,  $m = \infty P(110)$ ,  $p = \infty P_2(120)$ ,  $o = P(111)$ . Winkel:  $c : m = 79^\circ 46,3'$ ;  $m : m = 90^\circ 0'$ ;  $m : o = 57^\circ 50'$ .

H. Hussenot<sup>5)</sup> beschrieb einen zur Sublimation von *Oxalsäure* dienenden *Apparat*.

R. Engel<sup>6)</sup> untersuchte die *Löslichkeit* des *neutralen* und *sauren Ammoniumoxalats* sowie von Gemischen beider. Eine bei 0° gesättigte Lösung des neutralen Oxalats enthält in 10 ccm 3,54 Halbmoleküle in Milligrammen (= 2,215 g auf 100 g Wasser); ihre Dichte ist 1,0105. Eine gesättigte Lösung des sauren Oxalats läßt sich nicht herstellen, da es sich sehr merklich in neutrales Salz und Quadrioxalat zersetzt, welches letztere sich theilweise abscheidet. Die Lösung enthält demzufolge weniger freie (acidimetrisch bestimmbare) Säure als dem sauren Salz entspricht. Eine bei 0° durch 72ständiges Stehen zum Gleichgewicht gelangte Lösung enthielt auf 4,1 Aeq. Ammoniak nur 3,0 Aeq. freie Säure, welche letztere einem Gehalt von 3,25 g sauren Oxalats auf 100 g Wasser entspricht. Wird eine mit neutralem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 174. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 848. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 467. —

<sup>4)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 296 (Ausz.). — <sup>5)</sup> Monit. scientif. [3] 16, 585. —

<sup>6)</sup> Compt. rend. 102, 365; Bull. soc. chim. [2] 45, 315.



Oxalat beständig gesättigt erhaltene Lösung des neutralen Oxalats mit steigenden Mengen von saurem Oxalat oder, was auf dasselbe herauskommt, Oxalsäure versetzt, so steigen Ammoniakgehalt und freie Säure in geometrischer Progression und zwar jedes in einer anderen; die Curve des Phänomens wird durch die Formel  $m \log y = \log k + \log x$  ausgedrückt, in welcher  $x$  die Aeq. (Halbmoleküle) freier Säure in je 10 ccm der Lösung, ausgedrückt in Milligrammen,  $y$  ebenso die Aeq. Ammoniak,  $m$  die Constante 2,74 und  $\log k$  die Constante 1,517636 bezeichnet. Die nach dieser Formel berechneten Zahlen, welche mit den beobachteten gut übereinstimmen, zeigen, daß bei dem in Rede stehenden Experiment der Gehalt der Lösung an neutralem Oxalat *sinkt* von 3,54 Halbmolekül (s. oben) auf 2,38; der an saurem Oxalat *steigt* von 0 bis 2,9 Mol., womit die Sättigung erreicht ist. Die mit beiden Salzen gesättigte Lösung enthält also im Ganzen 5,28 Aeq. Ammoniak und 2,9 Aeq. freie Säure. Diese Lösung verändert sich bei weiterem Zusatz von Oxalsäure nicht, so lange überschüssiges neutrales Oxalat zugegen ist; fehlt letzteres, so fällt der Ammoniakgehalt der Lösung plötzlich auf 4,1 Aeq., während der an freier Säure auf 3,0 steigt, wie es oben für die gesättigte Lösung des sauren Oxalats angegeben wurde. — Eine gesättigte Lösung von neutralem *Kaliumoxalat* nimmt, wie nach dem Vorangehenden zu erwarten, nur äußerst wenig saures Kaliumoxalat auf: der Kaligehalt steigt von 14,1 auf 14,25 Aeq., der Gehalt an freier Säure von 0 auf 0,4. Ebenso löst eine gesättigte Lösung von neutralem *Kaliumcarbonat* nur unwägbare Spuren des sauren Carbonates.

H. Ost und A. Mente<sup>1)</sup> erhielten *Oxalimid*,  $(\text{CO})_2 = \text{NH}$ , zuerst bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig vertheilte *Komenaminsäure*<sup>2)</sup>, sodann durch die Reaction von Phosphorchlorid auf *Oxaminsäure*. Die Oxaminsäure wurde dargestellt durch Erhitzen des sauren Ammoniumoxalates auf 140° unter häufigem Umrühren, Ausziehen der zähe gewordenen Masse mit wässrigem Ammoniak, Ueberführen in den schwer

1) Ber. 1886, 3228. — 2) JB. f. 1883, 1104.

löslichen, oxaminsauren Baryt, sodann Ueberführen dieses Salzes durch Ammonsulfat in das Ammonsalz und Zersetzung des letzteren mit Salzsäure. Die Ausbeute beträgt 16 Procent der angewandten Oxalsäure. Werden nun 20 g Oxaminsäure mit 50 g Phosphorpenta- und 20 g Phosphoroxychlorid auf 80 bis 90° erwärmt, die erhaltenen braunen, harzigen Massen in Eiswasser eingetragen, dann auf 40° erwärmt, die gelösten harzigen Stoffe abfiltrirt und die Rückstände mit Wasser von 60° ausgezogen, so krystallisirt aus der heißen Lösung beim Erkalten Oxalimid heraus. Durch Lösen in sehr verdünnter, warmer Ammonflüssigkeit, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren wird es rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 3 Procent der Oxaminsäure. Das *Oxalimid* krystallisirt in schön ausgebildeten, glänzenden farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser leichter, in warmem verdünntem Ammoniak sehr leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Oxamid und Oxalsäure. Wird es mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, so verwandelt es sich in Oxamid. Eine kalt gesättigte Lösung des Imids giebt, mit Sublimat versetzt, eine krystallinische *Quecksilberverbindung* der Formel  $(\text{CO})_2\text{N}-\text{HgCl}$ .

Ueber die Darstellung von *Oxalsäureäther* von E. Schatzky<sup>1)</sup> ist schon berichtet worden<sup>2)</sup>.

R. Anschütz und F. Schönfeld<sup>3)</sup> berichten über *Alkyloxalsäuren* und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Alkyloxaläther*. Die Alkyloxalsäuren wurden auf analoge Weise wie die Aethyloxalsäure<sup>4)</sup> dargestellt. Die *n-Propyloxalsäure*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ , bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter 13 mm Druck bei 118 bis 119° siedet. Die *Isopropyloxalsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ , ist ebenfalls flüssig und siedet unzersetzt bei 111° (13 mm Druck). Die *Methyloxalsäure*,  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ , ist ein fester Körper, der schon bei Handwärme schmilzt und unzersetzt bei 108 bis 109° (12 mm) siedet. Da es nicht gelang, die Isobutyl- und Amyloxalsäure aus entwässerter Oxalsäure und

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 500. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1335. — <sup>3)</sup> Ber. 1886. 1442. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1046.

den betreffenden Alkoholen darzustellen, so wurde versucht, mit Hülfe der Alkyloxalsäurechloride zu den Säuren zu gelangen. Läßt man Phosphorchlorid und *Amyloxaläther* auf einander einwirken, so tritt sehr wenig Salzsäure auf. Bei der Destillation des Reactionsproductes unter gewöhnlichem Druck geht viel Phosphoroxychlorid über, aber es läßt sich keine Bildung von Amylchlorid nachweisen. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung  $(\text{COOC}_5\text{H}_{11})_2 + \text{PCl}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} + \text{POCl}_3$ . Wird nun die nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids verbleibende Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck fractionirt, so geht *Dichlorglycolsäure-Diamyläther*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ , als eine farblose, bei 151 bis 152° (13,5 mm Druck) siedende Flüssigkeit über. Die Trennung des letzteren Aethers vom Amyläther (Siedepunkt 141° unter demselben Druck) läßt sich nur durch vieles Fractioniren erreichen. Bei der Behandlung des Aethers mit Wasser nimmt der Gehalt an Chlor ab, offenbar wegen Rückbildung von Amyloxaläther. *n-Propyloxaläther* liefert bei demselben Reactionsverlaufe *Dichlorglycolsäure-Di-n-propyläther*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ , eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 111° (12 mm Druck) siedet. Der Propyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 99° und läßt sich auch hier die Trennung des Aethers vom gechlorten Aether nur schwierig erreichen.

R. Anschütz<sup>1)</sup> fand, daß auch der *Oxalsäure-Aethyläther* sich gegen Phosphorchlorid so wie die oben erwähnten Propyl- und Amyloxaläther verhält. Bei der Destillation geht *Dichlorglycolsäure-Diäthyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , als farblose, wie Oxaläther riechende, bei 88 bis 89° (15 bis 16 mm Druck) siedende Flüssigkeit über. Erhitzt man den Aether am Rückflusskühler im Paraffinbade unter gewöhnlichem Druck, so spaltet er bei 165 bis 170° Chloräthyl ab und die zurückgebliebene Flüssigkeit erweist sich als *Aethyloxalsäurechlorid* vom Siedepunkte 134 bis 135°. Die Entstehung des Säurechlorids veranschaulicht die Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{ClOC}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2158.

S. Baratajew <sup>1)</sup> hat die Reaction von *Allyljodid* mit *Aethyljodid* und Zink auf *Oxalsäure-Aethyläther* untersucht. Ein Gemisch von 1 Mol. Oxalsäureester, 1 Mol. Allyljodid und 2 Mol. Aethyljodid wurde tropfenweise auf feinkörniges Zink zufließen gelassen, dann zehn Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasser, sowie zur Auflösung des Zinkoxydes mit Schwefelsäure versetzt und hierauf destillirt. Das mit dem Destillat übergehende Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es enthielten die zwischen 170 bis 195° übergehenden Antheile *Diäthyl-* und *Diallyloxalsäureester*; der zwischen 186 bis 189° übergehende Antheil bestand aus einem Gemisch der genannten Ester im molekularen Verhältniss. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Allyl- und Aethyljodid mit Zink auf Oxalsäureester kein Allyläthyloxalsäureester.

A. Renard <sup>2)</sup> hat bemerkenswerthe Mengen von *Propionsäure* neben Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in den *Theerölen* aufgefunden, welche durch Destillation des Colophoniums bei Rothglühhitze gewonnen werden. Nach Beschreibung der Abscheidung machte Er folgende Angaben über die Eigenschaften der Propionsäure. Siedepunkt 141,5 bis 142° (bei 755 mm); Dichte (auf Wasser von 4° bezogen) bei 0° = 1,0089, bei 18° = 0,9904. Sie bleibt bei — 50° flüssig. Durch Destillation einer mindestens 40procentigen wässerigen Lösung erhält man zunächst eine 30procentige Säure vom Siedepunkte 99,5°, dann wasserfreie Säure. Chlorcalcium scheidet die Säure aus der wässerigen Lösung ab, jedoch enthält die Chlorcalciumlösung stets 8 Proc. Säure gelöst. Chlornatrium oder Natriumsulfat scheiden die Säure nicht ab, aufer bei Gegenwart (selbst kleiner Mengen) von Buttersäure und Valeriansäure; ebenso wird sie durch Petroläther oder Benzol der Salzlösung entzogen. Gleichzeitig vorhandene Essigsäure wirkt der Abscheidung der Propionsäure entgegen.

W. G. Mixter <sup>3)</sup> beschrieb einige neue *saure Salze* der *Propion-* und *Buttersäure*. Das *saure propionsaure Baryum*,

<sup>1)</sup> Ber. (Ausg.) 1886, 58; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 157. — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 8, 343.

$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man eine Lösung von propionsaurem Baryt mit einem grossen Ueberschusse von Propionsäure versetzt und die Lösung einige Monate über Schwefelsäure stehen läßt. Auch aus den Mutterlaugen, von der Darstellung des neutralen Baryumpropionates herrührend, kann das Salz abgeschieden werden. Das saure Salz giebt an trockener Luft Wasser und Propionsäure ab und geht in das neutrale Salz über; ersteres schmilzt bei  $64^\circ$ . Das saure Strontiumsalz,  $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Sr} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , wird bereitet durch Lösen von Strontiumoxyd in verdünnter Propionsäure, Hinzufügen einer gleich grossen Menge von Propionsäure und Kochen der Lösung. Das Salz krystallisirt in langen, dünnen Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, Propionsäure abgeben. Das saure Calciumsalz,  $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}]_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , wird in langen Nadeln erhalten durch Verdunstung einer Lösung, welche durch Zusatz einer beliebigen Menge von verdünnter Säure zu einer gesättigten Lösung des neutralen Salzes bereitet wird. Das Salz giebt ebenfalls an der Luft Propionsäure ab. Das saure isobuttersaure Baryum,  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , wurde von H. E. Andrews erhalten, als Er isobuttersauren Baryt (20 g) in einer kleinen Menge Wasser löste, einen beliebigen Ueberschufs von Isobuttersäure hinzufügte und die Lösung so lange eindampfte, bis sie beim Abkühlen fest wurde.

V. Meyer<sup>1)</sup> stellte  $\beta$ -Monojodpropionsäure auf folgende Weise dar. Glycerin wird in der üblichen Weise mit Salpetersäure oxydirt, die erhaltene Flüssigkeit eingedampft, der von Salpetersäure befreite Syrup in Wasser gelöst und die Lösung genau auf ein specifisches Gewicht 1,26 gebracht. Diese Lösung wird dann in Antheilen von 30 ccm auf einzelne Portionen von Jodphosphor, welche aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet werden, gegossen. Nach dem Verlauf der heftigen Reaction läßt man erkalten, worauf der ganze Inhalt des Kolbens durch Ausscheidung grosser, fast farbloser Blättchen von  $\beta$ -Jodpropionsäure erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sind die Krystalle rein.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3294.

Fr. Stolz<sup>1)</sup> setzte Seine Untersuchungen über *Jodpropargylsäure*<sup>2)</sup> fort und stellte noch einige *halogensubstituirte Acrylsäuren* dar. Kocht man Jodpropargylsäure mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Bromjod etwa eine Stunde lang, verdunstet den Aether, entfärbt mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heissem Wasser um, so erhält man *Monobromjodacrylsäure*,  $\text{CHBr}=\text{CJ}-\text{CO}_2\text{H}$ , vom Schmelzpunkt  $71^\circ$ . Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Ligroin. Um die Constitution der drei bekannten, verschiedenen Bromjodacrylsäuren festzustellen, wurde die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff dargestellte Säure vom Schmelzpunkt  $96^\circ$  in alkoholischer Lösung mit Bromsilber gekocht und hierbei  $\alpha$ - $\beta$ -*Dibromacrylsäure* (Schmelzpunkt  $85^\circ$ ) erhalten. Es kommt also der Säure vom Schmelzpunkt  $96^\circ$  die Constitution  $\text{CHJ}=\text{CBr}-\text{CO}_2\text{H}$ , der Säure von Hill<sup>3)</sup> die Constitution  $\text{CJBr}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$  zu. Chlorwasserstoff wirkt weder auf die freie Jodpropargylsäure noch auf deren Aethyläther ein, wohl aber gelingt es, Chlor in die Säure einzuführen durch Addition von Chlorjod zu Propargylsäure. Eine ätherische Lösung der Propargylsäure wurde mit einem geringen Ueberschusse einer Lösung von Chlorjod in Aether einige Stunden hindurch gekocht; das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product lieferte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser strahlig-gruppirte, perlmuttterglänzende Krystalle der *Monochlorjodacrylsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClJO}_2$ , vom Schmelzpunkt  $72^\circ$ . Die Säure ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Ligroin. *Monochlordijodacrylsäure*,  $\text{CHClJ}_2\text{O}_2$ , wurde durch einstündiges Kochen einer ätherischen Lösung von Chlorjod mit in Aether gelöster Jodpropargylsäure in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $143^\circ$  gewonnen. Die Säure färbt sich am Lichte rosa, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Ligroin. *Monochlorbromjodacrylsäure*,  $\text{C}_3\text{HClBrJO}_2$ , wird erhalten durch allmähliches Eintragen einer Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform in eine solche von Chlorbrom

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 536. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1338. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 607.

in Chloroform unter Abkühlung. Die Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°, welche leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Ligroin löslich sind. Diese Säure ist nicht identisch mit der von Mabery und Lloyd<sup>1)</sup> dargestellten Chlorbromjodacrylsäure. Aus einer Auflösung von *Propargylsäure* in rauchender Jodwasserstoffsäure scheidet sich nach 20 Stunden  $\beta$ -*Monobromacrylsäure*,  $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ , in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 115° ab. Sie ist identisch mit der von Wallach<sup>2)</sup> dargestellten Bromacrylsäure. Aus der Mutterlauge der Säure schieden sich nach einigen Tagen farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 59° aus<sup>3)</sup>. Wird Propargylsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure übergossen, so erhält man nach 12 stündigem Stehen *Monojodacrylsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{JO}_2$ , welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Ligroin grofse, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkte 65° bildet. Versetzt man dagegen die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Propargylsäure mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, schüttelt nach 24 Stunden die Lösung mit Aether aus und verdunstet, so hinterbleibt eine *Jodacrylsäure*, welche, aus Wasser und Benzol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmelzpunkte 140° liefert. Diese Säure ist in Ligroin schwerer löslich als die oben erwähnte, dagegen leichter in Alkohol und Aether. Die Säure vom Schmelzpunkte 65° scheint physikalisch *isomer* mit der bei 140° schmelzenden Säure zu sein, da eine aus Ligroin umkrystallisirte Probe der ersteren dann ebenfalls bei 140° schmolz.

H. B. Hill<sup>4)</sup> berichtigt die Angaben von Stolz<sup>5)</sup> dahin, dafs bis jetzt zwei verschiedene *Dibromacrylsäuren* bekannt sind, deren Schmelzpunkte zufällig bei derselben Temperatur, 85 bis 86°, liegen.

A. Baeyer<sup>6)</sup> fand, dafs *Propargylsäure*, bei Luftabschlufs dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, prismatische, über 300° schmelzende Krystalle abscheidet. Derselbe Körper wurde erhalten,

---

1) JB. f. 1882, 826. — 2) JB. f. 1878, 688. — 3) Vgl. Baudrowsky, JB. f. 1882, 827. — 4) Ber. 1886, 1396. — 5) Siehe den vorigen Artikel. — 6) Ber. 1886, 2185.



als die Mutterlaugen von der Darstellung der Propargylsäure, welche neun Monate hindurch im Tages- und Sonnenlichte belichtet waren, mit Aether ausgezogen wurden; er erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, worin er schwer löslich ist, als *Trimesinsäure*. Der aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellte *Triäthyläther* zeigte den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  und alle von dem Trimesinsäureäthyläther angegebenen Eigenschaften. Die Polymerisation der Propargylsäure wird durch die Gleichung  $3 \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$  zum Ausdruck gebracht.

H. Meyer<sup>1)</sup> brachte eine Notiz über einige *Salze* der *Milchsäure*. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Kochen der Gährungsmilchsäure mit überschüssigem Baryumcarbonat und Einengen des Filtrats erhalten. Nach längerem Stehen erstarrt die ganze Masse zu einer blumenkohlartigen Krystalldruse. Die Krystalle bestehen aus dicht verfilzten Nadeln, welche bei  $100^{\circ}$  schmelzen und hierbei einen Theil des Wassers verlieren. Wird das Salz, über Schwefelsäure getrocknet, so verliert es 2 Mol. Krystallwasser, sodann beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  im Vacuum noch 1 Mol. desselben. Das letzte Molekül läßt sich den Krystallen nicht entziehen. Die Krystalle sind hygroskopisch, lösen sich leicht in Glycerin und verdünntem Alkohol, sind aber unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Das *Aluminiumsalz*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Al}$ , wird durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Aluminiumsulfat und Eindampfen des Filtrates in undeutlichen Krystallkrusten erhalten. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen, mit etwas Aether versetzten Lösung des Salzes krystallisirt es in wetzsteinartigen, abgestumpften, triklinen Octaëdern. Versetzt man eine Lösung von milchsaurer Thonerde mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction und dampft die Flüssigkeit ein, so scheidet sich *milchsaures Natron-Aluminiumoxyd*,  $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{Na})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (oder  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), in schönen, rechtwinkligen Prismen oder Tafeln aus. Beim Trocknen auf  $100^{\circ}$  im Vacuum giebt das Salz 4 Mol. Wasser ab.

G. Gerson<sup>2)</sup> beschrieb einige neue Abkömmlinge der

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2454. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2963. Vgl. auch Stephan, diesen JB.: Säuren der aromatischen Säuren.

**Brenztraubensäure.** Das Ausgangsmaterial für diese Verbindungen bildet das Kaliumsalz des *Cyanhydrins* der Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\text{CO}_2\text{K}$ , welches durch Zufließen von Brenztraubensäure zu in Alkohol vertheiltem Cyankalium unter fortwährendem Kochen in Krystallen vom Schmelzpunkt  $151^\circ$  erhalten wird. Durch Digestion dieses Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung wird  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -oxypropionsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , als Oel gewonnen. Wird die alkoholische Lösung des Aethers mit Anilin 24 Stunden lang auf  $80^\circ$  erwärmt, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols große Würfel von  $\alpha$ -Anilido- $\alpha$ -cyanpropionsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN}, \text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Der Aether ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei  $101,5^\circ$ . Die krystallographische Bestimmung wurde von Oebbecke ausgeführt. System: rhombisch.  $a : b : c = 0,79023 : 1 : 1,56366$ . Winkel:  $m : m = 38^\circ 19'$ ;  $g : c = 57^\circ 24'$ ;  $r : c = 63^\circ 3'$ . Formen:  $\infty P(110)$ ,  $\infty \bar{P} \infty (100)$ ,  $\infty \check{P} \infty (010)$ ,  $\check{P} \infty (011)$ ,  $\bar{P} \infty (100)$ . Wird der eben beschriebene Aether mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung der Krystalle stehen gelassen, alsdann die Lösung in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich *Anilidoisosuccinaminsäure-Aethyläther*,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CONH}_2)(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus, welcher, aus Benzol umkrystallisirt, in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte  $86^\circ$  erhalten wird. Er ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Mit Salzsäure vereinigt er sich zu einem leicht löslichen Salze. Wird der Aether mit Natronlauge verseift, so tritt Kohlensäureabspaltung ein und es entsteht die  $\alpha$ -Anilidopropionsäure,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ <sup>1)</sup>, in weißen Krystallen vom Schmelzpunkte  $160^\circ$ . Nach achtstündigem Digeriren des  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -oxypropionsäureäthers mit o-Toluidin scheiden sich rosettenförmig gruppirte Nadelchen des  $\alpha$ -(o-Toluido-) $\alpha$ -cyanpropionsäure-Aethyläthers,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN}, \text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ab. Er schmilzt bei  $93^\circ$  und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 823.

Alkohol. Wird das Nitril durch 24 stündiges Stehen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich *o*-Toluidoisosuccinaminsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CONH}_2)(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus. Er krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Durch Kochen des Aethers mit Kalilauge wird die *o*-Toluidopropionsäure,  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ <sup>1)</sup>, erhalten. Sie krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116°, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol lösen.  $\alpha$ -(*p*-Toluido-) $\alpha$ -cyanpropionsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CN}, \text{NHC}_7\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ , bildet sich erst nach 72 stündigem Digeriren des  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -oxypropionsäureäthers mit *p*-Toluidin bei 100°. Der neue Aether krystallisirt in schwach bräunlichen, glänzenden Flitterchen, schmilzt bei 80,5° und ist schwer in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. — Wird der  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -oxypropionsäureäther mit Phenylhydrazin auf 60° erwärmt, so entsteht unter Wasserabspaltung Phenylhydrazinbrenztraubensäure-Aethyläther.  $\alpha$ -( $\alpha$ -Naphtylamido-) $\alpha$ -cyanpropionsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CN}, \text{NHC}_{10}\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird beim Behandeln des Oxy- $\alpha$ -cyanpropionsäureäthers mit der berechneten Menge  $\alpha$ -Naphtylamins während 12 Stunden bei 80° erhalten. Die Verbindung bildet feine, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 143°, welche schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol sind. Durch Stehen mit concentrirter Schwefelsäure geht der Aether in den  $\alpha$ -Naphtylamidoisosuccinaminsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CONH}_2, \text{NHC}_{10}\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , über. Derselbe krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz leichter löslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°.  $\alpha$ -( $\beta$ -Naphtylamido-) $\alpha$ -cyanpropionsäure-Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CN})(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , scheidet sich nach 24 stündigem Kochen des obigen Nitrils mit  $\beta$ -Naphtylamin in Rosetten aus, welche in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol und Benzol leichter löslich sind. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 200°.

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 823.

A. Hoffmann<sup>1)</sup> untersuchte das Verhalten einiger *Amidosäuren* gegen *Brenztraubensäure*. Beim Erwärmen derselben mit *Alanin* verschwindet sie, jedoch konnte kein krystallisirtes Reactionsproduct erhalten werden, ebensowenig, wenn die Reaction in Gegenwart von Essigsäureanhydrid verlief. Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit *Glycocoll* und Essigsäureanhydrid wurde nur Acetylglycocoll erhalten. Dagegen entstand beim Erwärmen von Brenztraubensäure (6 g) mit *hippursaurem Natrium* (11 g) und Essigsäureanhydrid (25 g) auf dem Wasserbade (während der lebhaften Reaction steigt die Temperatur auf 108°) ein Reactionsproduct, welches, von den braun gefärbten Nebenproducten durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther befreit, farblose oder gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 157° darstellt. Es ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Seine Formel ist  $C_{12}H_9NO_4$ , entstanden nach der Gleichung  $C_3H_4O_3 + C_9H_9NO_3 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$ ; es ist als ein Anhydrid einer zweibasischen Säure aufzufassen, da es sich mit Basen zu Salzen von der Formel  $C_{12}H_9M_2O_5$  verbindet. Das *Baryum-salz* entspricht, aus Wasser umkrystallisirt, der Formel  $C_{12}H_9NO_3Ba \cdot 2H_2O$ , es wird bei 120 bis 130° wasserfrei. Säuren scheiden aus den Salzen sogleich das Anhydrid ab, die Verbindung  $C_{12}H_{11}NO_5$  läßt sich nicht isoliren. Durch Erhitzen der Verbindung mit Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure erhalten.

S. Kleemann<sup>2)</sup> theilte eine eigenthümliche Reaction der *Malonsäure* mit. Erwärmt man nämlich eine Lösung von Malonsäure in *Acetanhydrid*, so tritt lebhafte Kohlensäureentwicklung ein und die Lösung färbt sich gelb, dann gelbroth und zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz, die besonders bei Zusatz von Eisessig auftritt. 1 mg Malonsäure, in der angegebenen Weise behandelt, zeigt noch starke Fluorescenz. Um die neue Verbindung zu erhalten, wurde ein Gemenge von 1 Thl. Malonsäure, 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Acetanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entwich, sodann die erkaltete Lösung mit Alkohol verdünnt, filtrirt und das Product

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2554. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2030.

mit Weingeist ausgewaschen. Man erhält so eine orangerote Paste, welche durch wiederholte Lösung in verdünnter Essigsäure und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt wird. Getrocknet stellt die Substanz die *Natriumverbindung*  $C_{11}H_3O_8Na$ , ein braungelbes Pulver, vor, welches in Wasser, in Alkalilauge und concentrirter Schwefelsäure mit Orangefarbe leicht, in Essigsäure mit der erwähnten Fluorescenzerscheinung etwas schwerer und in den übrigen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Aus nicht zu verdünnter, wässriger Lösung fällt Salzsäure die freie *Säure*,  $C_{11}H_4O_{10}$ , in braungelben Flocken. Kocht man die essigsäure Lösung der Natriumverbindung kurze Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, so entweicht Kohlensäure und auf Zusatz von Wasser zur erkalteten Lösung fällt die *Phenylhydrazinverbindung*,  $C_{22}H_{18}N_4O_4$ , als gelbe bis orangerote Fällung heraus.  $C_{11}H_3O_8Na + 2C_6H_5NH-NH_2 + C_2H_4O_2 = C_{22}H_{18}N_4O_4 + CO_2 + 2H_2O + C_2H_3O_2Na$ . Die durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei  $180^\circ$ . Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Alkohol, Eisessig, Aetz- und kohlen-sauren Alkalien, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine grüne Lösung, aus welcher wie bei der salzsauren Lösung durch Wasser Fällung eintritt.

E. Lang<sup>1)</sup> erhielt bei der Einwirkung von *Zinkalkylen* auf *Malonsäureäther* den *Phloroglucintricarbonsäureäther*,  $C_{13}H_{10}O_{10}$ . Zinkmethyl oder Zinkäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Methan resp. Aethan auf den Malonsäureäther ein, wobei das Reaktionsgemisch zu einem zähen Brei erstarrt. Derselbe wurde zur Vollendung der Reaction einige Stunden hindurch im Rohre auf  $100^\circ$  erhitzt, der Röhreninhalt in Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene, bald erstarrende Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte  $134^\circ$  zurück, deren Analyse zur Formel  $C_5H_6O_3$  führte. Durch Schmelzen mit Kali wird der Aether in Phloroglucin übergeführt. Das Zink-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2937.

alkyl wirkt ähnlich wie das Natrium nur Alkohol entziehend, indem zunächst Zinkalkylmalonsäureester,  $\text{CH}(\text{ZnCH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , entsteht, von welchem sich dann 3 Mol. condensiren. Bei der Einwirkung von Zinkalkyl auf *Acetessigäther* erhält man nach mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  auch ein festes Product, welches beim Eintragen in Salzsäure jedoch wieder *Acetessigäther* regenerirt.

W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> hat die Condensation von *Formaldehyd* mit *Malonsäureäther* studirt. Werden 30 g Malonsäureäther, 5 g Paraformaldehyd (*Trioxymethylen*) und 45 g Essigsäureanhydrid zwei Tage lang auf  $120$  bis  $140^\circ$  erhitzt, dann der nach dem Abdestilliren von Essigsäure und Essigsäureanhydrid hinterbleibende, über  $250^\circ$  siedende Rückstand im Vacuum fractionirt, so erhält man den bei  $240$  bis  $241^\circ$  (100 mm Druck) siedenden *Propan- $\omega_1$ - $\omega_2$ -tetracarbonsäureäther*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , als dickes, farbloses, schwach riechendes Oel, welches im reinen Zustande bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt flüchtig ist. Wird der Aether mit alkoholischem Kali verseift, das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers die ölige Säure, welche dann so lange auf  $200$  bis  $220^\circ$  erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Um das hinterbliebene, bräunliche Oel zu reinigen, wurde es durch Salzsäure und Alkohol ätherificirt. Der erhaltene, bei  $220$  bis  $240^\circ$  übergehende Aether erwies sich als *Glutarsäureäther*. Die daraus gewonnene *Glutarsäure* schmolz bei  $96$  bis  $98^\circ$ . Die Glutarsäure entsteht also nach der Gleichung  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 = (\text{CH}_2)_3=(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{CO}_2$ . Giebt man zur ätherischen Lösung des Propantetracarbonsäureäthers Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so fällt die dicke, voluminöse *Natriumverbindung*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Na}_2\text{O}_8$ , aus. Behandelt man die in Aether suspendirte Natriumverbindung mit Brom (1 Mol.), versetzt das Ganze mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, verdunstet den Aether und verseift das zurückbleibende dicke Oel mit alkoholischem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1053.

Kali, neutralisirt mit Salpetersäure, fällt durch Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz der Säure aus und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Säure als farblosen Syrup, welcher sodann auf 180 bis 200° erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt war. Der Rückstand wurde durch Ueberführung in den Aethyläther und Verseifung desselben mittelst alkoholischem Kali gereinigt. Die so erhaltene, in Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 134° krystallisirende *Säure* zeigt in ihren Eigenschaften große Aehnlichkeit mit der *Trimethyldicarbonsäure*<sup>1)</sup>. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceinreaction. Die Entstehung dieser Säure wird durch die Gleichung veranschaulicht:  $(C_2H_5O_2C)_2CNa-CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2NaBr + (C_2H_5O_2C)_2\overline{C-CH_2-C}(CO_2C_2H_5)_2$ . Letztere Verbindung (*Trimethylen-tetracarbonsäureäther*) wäre dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in die Trimethyldicarbonsäure übergeführt worden.

A. Bannow<sup>2)</sup> empfiehlt zur Darstellung *reiner Buttersäure*, dieselbe in ihren Aethyläther überzuführen und aus der bei 120 bis 121° constant siedenden Fraction die Säure wieder abzuscheiden. Die so gereinigte Buttersäure hat den Siedepunkt 162 bis 164° bei 760,5 mm Druck.

Nach L. Henry<sup>3)</sup> wird  $\gamma$ -*Monojodbuttersäure* leicht erhalten durch Sättigen einer Lösung von  $\gamma$ -Oxybuttersäurelacton in dem gleichen Volum Wasser mit Jodwasserstoff. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Säure,  $CH_2J-CH_2-CH_2COOH$ , in farblosen Tafeln ab, die am Lichte gelb werden, bei 40 bis 41° schmelzen, sich wenig in Wasser, leicht in Holzgeist, Aether u. s. w. lösen. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur methylalkoholischen Lösung wird daraus  $\gamma$ -*Monojodbuttersäure-Methyläther*,  $CH_2J-CH_2-CH_2-COOCH_3$ , erhalten, eine farblose, bei 198 bis 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,666 bei 5° und angenehmem, nicht thränenreizendem Geruch. Ganz analog, wiewohl etwas weniger leicht, bildet sich  $\gamma$ -*Monobrombuttersäure*; man erhitzt zu ihrer Gewinnung die mit

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1033. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2552. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 368; bezüglich  $\gamma$ -Chlorbuttersäure vgl. Henry, JB. f. 1885, 724.,



Bromwasserstoff gesättigte Lösung des Lactons einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade. Sie krystallisirt in rhomboïdalen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 32 bis 33°, in Wasser leichter löslich als die jodirte Säure, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Ihr *Methyläther* siedet bei 186 bis 187° (Druck 757 mm) und hat bei 5° die Dichte 1,450; der *Aethyläther* siedet bei 196 bis 197° (Druck 148 mm); er besitzt bei 5° die Dichte 1,363. Zum Schlusse wurden von Ihm die Schmelzpunkte der  $\gamma$ -substituirtten Buttersäuren mit denen der  $\beta$ -substituirtten Propionsäuren verglichen.

P. Melikoff<sup>1)</sup> hat Seine bisherigen Untersuchungen über *Glycidsäuren*<sup>2)</sup> in einer umfangreichen Abhandlung niedergelegt, aus welcher Folgendes nachzutragen ist. *Derivate der Normal-Crotonsäure.* Setzt man zur wässerigen Lösung von Crotonsäure unterchlorige Säure, bis sich die farblose Lösung gelb färbt, so wird nur  $\alpha$ -*Monochlor- $\beta$ -oxybuttersäure*,  $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CHCl—CO}_2\text{H}$ , vom Schmelzpunkte 62 bis 63° gebildet. Wendet man aber einen Ueberschuß von unterchloriger Säure an, so erhält man auch noch ölige, die Entstehung gummiartiger Salze bedingende Substanzen. Das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$ , ist krystallinisch. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3\text{Ag}$ , fällt als krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit Wasser sich unter Bildung von Chlorsilber zersetzt. Beim Erwärmen der  $\alpha$ -Chloroxybuttersäure mit 80 procentiger Schwefelsäure scheidet sich  $\alpha$ -*Monochlorcrotonsäure* aus. Erwärmt man  $\alpha$ -Chloroxybuttersäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure 30 bis 40 Stunden lang auf 100°, so entsteht  $\alpha$ - $\beta$ -*Dichlorbuttersäure* vom Schmelzpunkte 69°. Dieselbe Säure kann auch durch Erwärmen der  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure mit Salzsäure erhalten werden. Ihr *Baryumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet grofse, zugespitzte Prismen, welche ihr Wasser bei 75° verlieren. Das *Zinksalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3)_2\text{Zn}$ , krystallisirt in glänzenden Blättern. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Ag}$ , ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, welches

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 197. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 836; f. 1883, 1054; f. 1884, 1115; f. 1885, 1349.

sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Läßt man alkoholisches Kali auf  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure einwirken, so scheidet sich das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure aus:  $\text{CH}_3\text{--CHCl--CHCl--CO}_2\text{H} + 2 \text{KOH} = \text{CH}_3\text{--CH=CCl--CO}_2\text{K} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ . Die aus  $\beta$ -Methylglycidsäure und gesättigter Salzsäure entstehende Chloroxybuttersäure vom Schmelzpunkte 85 bis 86° wird für die  $\beta$ -Monochlor- $\alpha$ -oxybuttersäure gehalten:  $\text{CH}_3\text{--C}_2\text{H}_2\text{O--CO}_2\text{H} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{--CHCl--CH(OH)--CO}_2\text{H}$ . Ihr *Calciumsalz* krystallisirt in nadelförmigen Prismen und zersetzt sich oberhalb 75°. Das *Silbersalz* stellt eine krystallinische, in kaltem Wasser schwer lösliche Masse vor, welche, mit Wasser erwärmt, sich zersetzt. — Die  $\beta$ -Methylglycerinsäure krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 80°, ist in Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihr *Silbersalz*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{Ag}$ , scheidet sich aus der heißen Lösung in Körnchen ab. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{K}$ , ist eine gummiartige, an der Luft zerfließliche Masse, welche in heißem Alkohol leicht löslich ist. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ba}$ , scheidet sich als klebrige Masse ab, welche bei 120° schmilzt. Das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca}$ , wird aus der wässerigen Lösung in Flocken gefällt. Die  $\beta$ -Methylglycerinsäure ist wahrscheinlich mit Kolbe's *Dioxybuttersäure* erhalten aus Dibrombuttersäure und Wasser, identisch. — *Derivate der Methacrylsäure*. Die aus Methacrylsäure und unterchloriger Säure entstehende *Monochloroxyisobuttersäure*,  $\text{CH}_3\text{--C(OH,CO}_2\text{H)CH}_2\text{Cl}$ , krystallisirt in langen Prismen, welche sich in allen Verhältnissen in Wasser, Aether und Alkohol lösen. Ihr *Zinksalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_3)_2\text{Zn}$ , stellt ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver vor. Das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_3)_2\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich in sternförmig gruppirten Krystallen aus, welche ihr Wasser bei 80 bis 90° verlieren.  $\alpha$ -Methylglycidsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; ihr *Kaliumsalz*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert sein Krystallwasser bei 75°. Die  $\alpha$ -Methylglycidsäure verbindet sich mit Salzsäure unter bedeutender Wärmeentwicklung zu *Monochloroxyisobuttersäure*, welche identisch ist mit der aus unterchloriger Säure und Methacrylsäure entstehenden Säure (s. oben).

Von den Salzen der α-Methylglycerinsäure wurden folgende dargestellt: Das *Kaliumsalz*,  $(C_4H_7O_4K)_2 \cdot H_2O$ , krystallisirt in dünnen Prismen, welche sich in Wasser und heissem Alkohol leicht lösen und ihr Wasser bei 90° verlieren. Das *Calciumsalz*,  $(C_4H_7O_4)_2Ca$ , wird durch Alkohol aus wässeriger Lösung in weissen, amorphen Flocken niedergeschlagen. Das *Silbersalz* zersetzt sich sehr rasch. *Derivate der Tiglinsäure*. Die Addition der unterchlorigen Säure zur Tiglinsäure geht energisch vor sich und führt zur Bildung von zwei isomeren *Monochloroxyvaleriansäuren*, welche mittelst ihrer Zinksalze getrennt wurden. Das leicht lösliche *Zinksalz*,  $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$ , eine gummiartige Masse, welche sich bei 75° zersetzt, giebt die Chloroxyvaleriansäure (α-Methyl-α-chlor-β-oxybuttersäure),  $C_5H_8ClO_3$ , vom Schmelzpunkte 115°. Die Säure krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$ , und das *Baryumsalz*,  $(C_5H_8ClO_3)_2Ba$ , sind gummiartig. Die aus dem schwer löslichen, in langen, aus Prismen bestehenden Fäden krystallisirenden *Zinksalze*,  $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$ , abgeschiedene *Chloroxyvaleriansäure* (α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure),  $C_5H_8ClO_3$ , vom Schmelzpunkte 75° erstarrt zu langen, nadelförmigen Krystallen, welche in allen Verhältnissen in Wasser, Aether sowie Alkohol löslich sind, und deren *Calciumsalz*,  $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$ , in dünnen, glänzenden Prismen krystallisirt. Wird ein Gemisch der beiden Chloroxyvaleriansäuren oder jede für sich allein mit alkoholischem Kali zersetzt, so erhält man α-β-Dimethylglycid-säure (Oxytiglinsäure),  $C_5H_8O_3$ . —  $CH_3-CHCl-C(OH)CH_3-CO_2H + 2KOH = CH_3-CH(-O-)-C(CH_3)-CO_2K + 2H_2O + KCl$  und  $CH_3-CH(OH)-CCl(CH_3)CO_2H + 2KOH = CH_3-CH(-O-)-C(CH_3)-CO_2K + 2H_2O + KCl$ . Die Säure krystallisirt in biegsamen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 62° und ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Das *Kaliumsalz*,  $(C_5H_7O_3K)_2 \cdot H_2O$ , scheidet sich aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche ihr Wasser bei 80 bis 100° verlieren. Es ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalz*,  $C_5H_7O_3Ag$ , krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen, rhombischen Blättchen. Das *Calcium-*

*salz*,  $(C_5H_7O_3)_2Ca$ , und das *Baryumsalz*,  $(C_5H_7O_3)_2Ba$ , werden aus der wässerigen Lösung durch Aetheralkohol in Flocken gefällt. Wird das Kaliumsalz (1 Mol.) mit Wasser (160 Mol.) 14 Stunden hindurch auf  $96^\circ$  erwärmt, so geht es in das *Kaliumsalz*,  $C_5H_9O_4K$ , der entsprechenden Glycerinsäure über. Dasselbe krystallisirt in kleinen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslichen Prismen. Die  $\alpha$ - $\beta$ -*Dimethylglycerinsäure*,  $CH_3-CH(OH)-C(OH, CH_3)-CO_2H$ , wird durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglycidsäure auf  $100^\circ$  während mehrerer Stunden in grossen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkte  $107^\circ$  erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Silbersalz*,  $C_5H_9O_4Ag$ , scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung durch Aetheralkohol als gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Die  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglycidsäure vereinigt sich leicht mit Salzsäure zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlor- $\alpha$ -oxybuttersäure,  $CH_3-CHCl-C(OH, CH_3)-CO_2H$ , vom Schmelzpunkte  $75^\circ$  (S. 1327).

A. Isbert<sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Kenntniss des *Acetessigäthers* und einiger seiner Abkömmlinge. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem, wie alkoholhaltigem Natriumäthylat auf Acetessigäther<sup>2)</sup> werden als Producte Essigäther, Alkohol und kohlensaures Natron und das Natriumsalz einer braunen, harzigen Säure erhalten. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat und absolutem Methyl- oder Propylalkohol entsteht, wie auch schon Israel<sup>3)</sup> gefunden, in grösster Menge der Essigäther des im Ueberschusse neben dem Alkoholat vorhandenen Alkohols. Lässt man absoluten Alkohol, Aethyl- oder Propylalkohol, bei Gegenwart geringer Mengen von Natriumalkoholaten auf Acetessigäther bei  $180^\circ$  einwirken, so wird der Acetessigäther vollkommen zersetzt; es entsteht der Hauptsache nach der Essigsäureäther des überschüssig angewandten Alkohols. Das oben erwähnte Natriumsalz einer harzigen, braunen Säure wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die *Resacetsäure*,  $C_{18}H_{22}O_5$ , aus der sauren Lösung durch Aether ausgeschüttelt. Diese Säure stellt im

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 160. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 696. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 231, 197

trockenen Zustande ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Harz vor, welches bei 100° dickflüssig wird. Sie entsteht aus Acetessigäther nach der Gleichung  $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 - 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Na}$ , ist eine dunkelbraune, amorphe, in Wasser mit brauner Farbe leicht lösliche Masse. Das *Kaliumsalz* und *Ammoniumsalz* zeigen gleiches Verhalten. Die Säure entsteht auch bei der Darstellung des Acetessigäthers. — Die Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf *Aethylacetessigäther* geht in der Weise vor sich, daß die eine Hälfte des Esters in das in Wasser lösliche, die andere Hälfte in das unlösliche Amid verwandelt wird. Das lösliche *Amid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , krystallisirt in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 90°. Wird dasselbe auf 180° erhitzt, so entweicht Kohlensäure und es destillirt *Diäthylketon* über, während im Rückstande Ammoniumcarbonat und kohlige Zersetzungsproducte sich vorfinden. Das Amid liefert auch beim Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 200° Kohlensäure und Diäthylketon. Beim Erhitzen auf 240° ergab sich als Zersetzungsproduct Ammoniumcarbonat, indem das Keton wahrscheinlich sich in Kohlensäure und Aethan spaltet. Wasser entziehende Mittel, wie Chlorwasserstoff, wasserfreies Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid, Zinkchlorid, Natronkalk, zerlegen das Amid ebenfalls in Diäthylketon, Kohlensäure und Ammoniak. Wird es mit Kalihydrat auf 100° erhitzt, so zerfällt es in Ammoniak, Diäthylketon und in fast gleiche Mengen Essigsäure und Buttersäure. Diese Zersetzung macht seine Constitutionsformel  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CONH}_2$  wahrscheinlich (?). — Wird Phosphorpentachlorid (270 g) zu kleinen Antheilen in Aethylacetessigäther (100 g) eingetragen, die Mischung gekocht, aus der rothvioletten Lösung Phosphortri- und -oxychlorid abdestillirt und das erhaltene braune Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, so erhält man als Destillat ein Oel (A) und eine krystallinische Säure. Dieselben wurden durch Schütteln des Destillates mit Natriumcarbonat und Abblasen mit Wasserdämpfen von einander getrennt. Die Säure ist *Aethylmonochlorquartenylsäure* (*Aethylmonochlorcrotonsäure*),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2$ . Sie kry-

stallisirt in schönen farblosen Nadeln, schmilzt bei  $49,5^\circ$ , siedet bei  $215^\circ$  und ist in 300 Thln. Wasser von  $12^\circ$  löslich. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_2\text{Na}$ , ist eine an der Luft zerfließliche, undeutlich krystallinische Masse. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_2)_2\text{Ba}$ , stellt eine weiße, amorphe Masse, das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_2)_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , farblose, concentrisch gruppirte Prismen vor. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_2\text{Ag}$ , ist ein weißer, am Lichte sich dunkel färbender Niederschlag. Der *Aethyläther* siedet bei  $184$  bis  $185^\circ$ , ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Aus dem Oele (A) läßt sich durch fractionirte Destillation *Monochloräthylacetessigäther*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ , eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0523 bei  $15^\circ$  und Siedepunkt  $192,5^\circ$  (corr.), sowie *Dichloräthylacetessigäther*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_3$ , eine ebenfalls farblose Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,183 bei  $15^\circ$  und Siedepunkt  $220$  bis  $225^\circ$ , isoliren. — Die Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Methylacetessigäther* verläuft in derselben Weise wie beim Aethyläther. Man erhält zuerst ein Oel, dann später eine krystallinische Säure, welche sich als *Methylchlorcrotonsäure* erwies. Aus dem öligen Producte konnte durch wiederholte Rectification *Monochlor-* und *Dichlormethylacetessigäther* erhalten werden. Ersterer stellt eine farblose Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruche vor, besitzt das spec. Gewicht 1,093 bei  $15^\circ$  und siedet bei  $179$  bis  $181^\circ$ ; letzterer ist eine der Monochlorverbindung ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,225 bei  $15^\circ$  und Siedepunkt  $210$  bis  $220^\circ$ . Das ölige Product ist also nicht, wie Rücker<sup>1)</sup> angiebt, Methylchlorquartenylsäureäther. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloräthylacetessigäther wurde *Aethoxyläthylacetessigäther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,957 bei  $22^\circ$  und Siedepunkt  $210,1^\circ$  (corr.), bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf Monochlormethylacetessigäther *Aethoxylmethylacetessigäther*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ , eine farblose Flüssigkeit, welche bei  $190$  bis  $195^\circ$  siedet, das spec. Gewicht 0,976 bei  $22^\circ$  besitzt und in Alkohol und Aether löslich ist, erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischem Natron auf  $120^\circ$  werden die beiden Aethoxylalkyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 810.

acetessigäther zersetzt. Die Aethylverbindung liefert *Aethoxyl-äthylacetone*,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{—CO—CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , eine farblose, bei 112 bis 115° siedende Flüssigkeit, die Methylverbindung *Aethoxyl-methylacetone*,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{—CO—CH}_2\text{CH}_3$ . Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch, ist leichter als Wasser und hat den Siedepunkt 100 bis 105°.

M. Conrad und M. Guthzeit<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf *Kupferacetessigäther*. Letzterer kann leicht rein im Grossen dargestellt werden, wenn man eine stark verdünnte wässrige Lösung von Kupferacetat oder Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volumina Acetessigester und Weingeist versetzt und mit einer titrirten Ammonflüssigkeit neutralisirt. Man erhält dann 90 Proc. der theoretischen Menge an Kupferacetessigester, welcher in 10 Thln. kochendem Benzol löslich ist. Wird trockener Kupferacetessigester (32 g) mit Benzol (150 g) übergossen und hierzu tropfenweise unter Abkühlung und Umschütteln die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Kohlenoxychlorid gebracht, die Reaktionsmasse nach mehrstündigem Stehen mit warmem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht abgehoben und das Benzol abdestillirt, so hinterbleibt die Dehydroverbindung des *Carbonyldiacetessigäthers* der Formel  $\text{O}=[\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{—}]_2=\text{CO}$ , oder des *Diacetyl-acetondicarbonsäureäthers* als krystallinische Masse. Die Ausbeute an Ester beträgt 40 Proc. der theoretischen Menge; derselbe schmilzt bei 79 bis 80°, ist in Essigsäure, concentrirter Schwefel- und Salzsäure, ferner in Benzol und viel Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Wird eine alkoholische Lösung dieser Dehydroverbindung mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammonflüssigkeit versetzt, so scheiden sich nach zwei bis drei Tagen farblose, glänzende, prismatische Krystalle von *Dimethylpyridondicarbonsäureäther* (*Lutidondicarbonsäureäther*) der Zusammensetzung  $\text{NH}=[\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{—}]_2=\text{CO}$  aus. Dieser schmilzt bei 221°, löst sich sehr wenig in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 19.



leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Ausbeute beträgt 90 Proc. des angewandten Esters. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{13}H_{17}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet groÙe, orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt  $190^\circ$ . — *Trimethylpyridondicarbon-säureäther*,  $C_{14}H_{19}NO_5$ , entsteht nach von Gerichten durch Erhitzen der essigsauren Lösung von Methylamin und der Dehydroverbindung sowie Neutralisation der mit Wasser verdünnten Lösung in zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt  $193^\circ$ . Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Die Ausbeute beträgt 95 Proc. der angewandten Dehydroverbindung. — *Phenyldimethylpyridondicarbon-säureäther*,  $C_{19}H_{21}NO_5$ , wird durch Kochen der Lösung von Anilin und der Dehydroverbindung in Eisessig und Fällen der Lösung mit Wasser erhalten. Der Ester schmilzt bei  $170$  bis  $171^\circ$ , ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol und concentrirten Säuren. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{19}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei  $120^\circ$  schmilzt.

W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> fand, daÙ der durch die Einwirkung von *Trimethylenbromid* auf *Natriumacetessigäther* entstehende *Acetyltetramethylencarbon-säureäther*<sup>2)</sup> zufolge seiner physikalischen Eigenschaften<sup>3)</sup> wie seines Verhaltens gegen Phenylhydrazin, mit welchem er sich nicht verbindet, kein Tetramethylenderivat zu sein scheint, daÙ dagegen der *Acetyltrimethylencarbon-säureäther*<sup>4)</sup> wirklich die Constitution eines Trimethylenderivates besitzt. Der letztere Aether verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin unter Wasser-austritt zu einem nicht krystallisirenden Oele.

Derselbe<sup>5)</sup> hat hierauf die Einwirkung von *Trimethylenbromid* auf *Acetessigäther*, *Benzoylessigäther* und *Acetondicarbon-säureäther* näher studirt. Die aus dem Acetyltetramethylencarbon-säureäther (s. oben) durch Verseifung erhaltene *Säure*,  $C_7H_{10}O_3$ , liefert beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und *Acetobutylalkohol* und ist also nichts Anderes, als die Carbon-säure des Anhydrides des Acetobutylalkohols. Es wird daher die

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1244. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1015. — <sup>3)</sup> Vgl. das Original. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1018. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2557.

Constitution des *Acetyltetramethylencarbonsäureäthers* durch die Formel  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  am besten veranschaulicht. Destillirt man die Säure, so bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure das *Anhydrid*  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  des Acetobutylalkohols, welches auch durch Erhitzen des Acetobutylalkohols unter Wasserabgabe entsteht. Der Acetyltetramethylencarbonsäureäther löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure klar auf und die Lösung liefert beim Stehen, indem Kohlensäure entweicht,  $\omega$ -*Monobrombutylmethylketon*,  $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{Br}$ . Die früher Benzoyltetramethylencarbonsäure<sup>1)</sup> genannte *Säure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , zeigt das gleiche Verhalten gegen Bromwasserstoff, und hierbei entsteht  $\omega$ -*Monobrombutylphenylketon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{Br}$ , vom Schmelzpunkt  $61^\circ$ . Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses in Blättchen krystallisirenden Ketons aus Benzoyltetramethylen und Bromwasserstoff. — Läßt man Trimethylenbromid auf die *Dinatriumverbindung*  $\text{CO}=(\text{CHNa}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  des *Acetondicarbonsäureäthers* einwirken, so verläuft die Reaction ganz ebenso, wie beim Acetessigäther. Das Hauptproduct ist ein farbloses, bei  $238$  bis  $240^\circ$  (150 mm Druck) siedendes Oel, welches bei der Verseifung einen schön krystallisirenden, bei  $114^\circ$  schmelzenden *Säureäther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , und schließlich die *Dicarbonsäure*,  $(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$ , vom Schmelzpunkt  $185$  bis  $190^\circ$  liefert. Der Säureäther liefert bei der Destillation ein Oel, das mit dem Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther identisch zu sein scheint. Beim Kochen der Dicarbonsäure mit Wasser erhält man dieselben Spaltungsproducte, Acetobutylalkohol und Kohlensäure, wie bei der Säure aus Acetessigäther.

Die physikalische und chemische Untersuchung des *Acetyltrimethylencarbonsäureäthers*<sup>1)</sup>, welche es wahrscheinlich erscheinen läßt, daß der Aether ein Trimethylderivat sei, wurde von W. H. Perkin jun. und P. C. Freer<sup>2)</sup> mitgetheilt. Die physikalische Untersuchung, von W. H. Perkin sen. und J. H. Gladstone

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1016. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2561.

ausgeführt, ergab: Spec. Gewicht 1,0425 ( $t = 25,2^\circ$ ). Magnetische Rotation: Spec. Rotation = 1,0205. Mol.-Rotation = 8,436 bei  $18,7^\circ$ . Lichtbrechungsvermögen für  $A = 1,4383$ ; für  $D = 1,4441$  und für  $H = 1,4629$ : Brechungsäquivalent  $A = 65,59$  und Dispersionsäquivalent  $H - A = 3,68$ . Löst man den Aether unter starker Abkühlung in der dreifachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,85), läßt die Lösung 10 Minuten lang stehen und gießt dann in Eiswasser, so scheidet sich  *$\omega$ -Monobromäthylacetessigäther*,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ , als schweres, nicht destillirbares Oel ab. Durch Reduction des Aethers mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wahrscheinlich Aethylacetessigäther. Kocht man ein Gemisch von 20 g Bromäthylacetessigäther, 5 g concentrirter Salzsäure und 20 g Wasser etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, sättigt die Flüssigkeit mit festem kohlensaurem Kali und zieht dieselbe mit Aether aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren *Acetopropylalkohol*,  $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH}$ . Der Alkohol ist sehr unbeständig; er reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin eine Hydrazinverbindung und liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser ein leicht flüchtiges Oel. Reducirt man den Acetopropylalkohol mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bei gelinder Wärme und zieht die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers  *$\gamma$ -Pentylenglycol*,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$ . Es bildet ein farbloses, sehr dickes Oel, welches zwischen  $210$  bis  $220^\circ$  siedet und in Wasser sehr leicht löslich ist. Erhitzt man das Glycol einige Zeit über seinen Siedepunkt, oder besser mit 50- bis 60 procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erfolgt Wasserabspaltung unter Bildung des *Anhydrides*,  $\text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$ , eines ätherisch riechenden, bei  $78$  bis  $83^\circ$  siedenden Oeles. Mischt man Pentylenglycol mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,85), so löst es sich leicht auf und man erhält das *Monobromhydrin*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrO}$ , des Glycols. Es ist ein farbloses Oel, welches zwischen  $144$  bis  $145^\circ$  ( $150$  mm Druck) übergeht.

A. Lipp<sup>1)</sup> theilte in einer Notiz zu vorstehend besprochener Abhandlung mit, daß es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Monobrombutylmethylketon* ein *Tetrahydropikolin*, durch Einwirkung auf  $\omega$ -*Monobrompropylmethylketon* ein entsprechendes Pyrrolderivat zu erhalten.

J. W. James<sup>2)</sup> beschrieb die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Diäthylacetessigäther*. 100 g des Aethers (1 Mol.) vom Siedepunkte 205 bis 215° wurden mit 225 g Phosphorchlorid (2 Mol.) am Rückflusskühler fünf Stunden lang erhitzt, das Phosphoroxy- und Phosphortrichlorid abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, hierauf derselbe im Wasserdampfstrom übergetrieben und das übergehende Oel in drei gleich grossen Fractionen aufgefangen. Die Fraction (I) enthielt *Diäthylchloracetessigäther*,  $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 220° und spec. Gewicht 1,063 bei 15°. Die Fraction (II) bestand aus *Aethylchlorcrotonsäureäther*,  $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Fraction (III), der *Diäthylchloracetessigäther*,  $\text{CHCl}_2\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von angenehmem Geruch und spec. Gewicht 1,55 bei 15°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Läßt man Natriummethylat auf Diäthylchloracetessigäther unter Abkühlung einwirken, erwärmt dann das Reactionsproduct drei Stunden auf 100° im Rohre und destillirt, so geht zuerst Methylalkohol, dann über 80° ein Oel über, welches zwei Verbindungen enthält. Der zwischen 185 bis 190° übergehende Antheil stellt *Methoxydiäthylacetessigäther*,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , vor, ein angenehm riechendes, farbloses, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel. Der zwischen 130 bis 132° siedende Antheil besteht aus *Methoxymethyläthylacetone* (*Methoxymethylbutylketon*),  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ . Dasselbe ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,855 bei 20° und von angenehmem Geruch; es ist löslich in Alkohol und Aether und geht mit Natriumdisulfit keine Verbindung ein. Bei der Einwirkung von

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2848. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 50.

Natriummethylat auf Diäthylchloracetessigäther erhält man, bei 190 bis 200° übergehend, *Dimethoxydiäthylacetessigäther*,  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , als eine angenehm riechende, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 195° unter theilweiser Zersetzung siedet, und, bei 134 bis 135° überdestillirend. *Dimethoxydiäthylacetone*,  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 134° und spec. Gewicht 0,886 bei 15°; es ist unlöslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Seine Bildung wird durch die Gleichungen  $\text{CHCl}_2\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2 \text{CH}_3\text{ONa} = \text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2 \text{NaCl}$  und  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{CO}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{OCH}_3)_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ausgedrückt. Die Ausbeute an den Ketonen ist keine gute, da der übergehende Methylalkohol noch viel von den Ketonen gelöst enthält, welche durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden können. Setzt man aber zum überdestillirten Methylalkohol gepulvertes Chlorcalcium hinzu und zieht den entstandenen Brei mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung noch eine beträchtliche Menge an Keton. — Erhitzt man den *Diäthylacetessigäther* mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 120 bis 130°, so tritt keine Reaction ein; bei 190 bis 200° wird der Aether jedoch zersetzt unter Bildung von Ammoniumcarbonat und Diäthylketon (Siedepunkt 135 bis 137°).

Von L. Knorr's<sup>1)</sup> synthetischen Versuchen mit dem *Acetessigäther*<sup>2)</sup> sind die wesentlichen Resultate bereits mitgetheilt. Die früher als  $\beta$ -Phenylamido- $\alpha$ -crotonsäure angesehene *Anilacetessigsäure*,  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ , wird jetzt als *Anilid* der *Acetessigsäure*,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , aufgefaßt. Es schmilzt bei 85° und zersetzt sich bei der Destillation in symmetrischen Diphenylharnstoff. Sein *Kupfersalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ , fällt als grüner Niederschlag aus. Mit Brom liefert es *Monobromacetessigsäureanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$ . Werden 2 Thle. Anilid in 120 Thln. Schwefelsäure (1 : 20) vertheilt und 1 Thl. Natriumnitrit zugefügt, oder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 69. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1825; f. 1884, 1373; f. 1885, 805.

löst man das Anilid in Natronlauge und läßt in die Lösung Natriumnitrit einfließen, so erhält man *Isonitrosoacetessigsäureanilid*,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}=(\text{NOH})\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , in Prismen vom Schmelzpunkt 99 bis 100°, welche in Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Bei der Reduction der Isonitrosoverbindung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht eine in Wasser unlösliche *Verbindung*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ , welche bei 212 bis 215° schmilzt. Wird Isonitrosoacetessiganilid gemeinschaftlich mit dem Ester oder Anilid der Acetessigsäure reducirt, so gewinnt man *Pyrrolabkömmlinge*. Durch Wasser entziehende Mittel verwandelt sich das Acetessigsäureanilid in *Oxylepidin* ( $\gamma$ -*Methylcarbostyril*),  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-]$  (früher  $\gamma$ -Oxychinaldin genannt). Dasselbe schmilzt bei 222°, destillirt bei 270° (17 mm Druck) ohne Zersetzung und löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, nur spurenweise in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol. Bei der Behandlung des Oxylepidins mit Bromwasser oder durch Condensation des Bromacetessigsäureanilids mittelst concentrirter Schwefelsäure entsteht *Monobromoxylepidin*,  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CBr}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-]$  (früher Methylbromoxychinolin). Wird Oxylepidin mit Zinkstaub destillirt, so geht  $\gamma$ -*Lepidin* über, welches zu Cinchoninsäure oxydirt werden kann. Phosphorchlorid verwandelt das Oxylepidin in *Monochlorlepidin*,  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CCl}=\text{N}-]$ , welches durch Jodwasserstoffsäure in Lepidin, durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Oxylepidin übergeht. Bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Oxylepidin entstehen zwei isomere Verbindungen,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ . Die eine, das *Methoxylepidin*,  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{N}-]$ , wird auch aus Chlorlepidin und Kaliummethylat als ein bei 275 bis 276° (corr.) siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten. Die andere Base, das *Methyllepidon* (*Dimethylpseudocarbostyril*),  $\text{C}_6\text{H}_4=[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-]$ , bildet sich außer auf dem angegebenen Wege auch noch durch Condensation von *Methylanilin* mit *Acetessigäther* und sehr leicht bei der Erhitzung des *Methoxylepidins* im Rohr auf 280 bis 290°. Es schmilzt bei 130 bis 132°, destillirt bei 290° (250 mm Druck), ist schwer in Aether und Wasser, leicht in

Alkohol, Benzol, Chloroform und Säuren löslich und wird durch Natriumamalgam zu einer bei  $258^{\circ}$  schmelzenden Verbindung reducirt. Mit Bromwasser verbindet es sich zu *Monobrommethylepidon*,  $C_{11}H_{10}BrNO$ , concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte  $172^{\circ}$ . Mit trockenem Brom bildet es wahrscheinlich ein orangerothes Dibromadditionsproduct. *Aethoxylepidin* wird beim Erhitzen des Chlorlepidins mit alkoholischem Kali als ein bei  $250^{\circ}$  (342 mm Druck) siedendes Oel erhalten, welches krystallinisch erstarrt und dann bei  $51^{\circ}$  schmilzt. Sein *Chloroplatinat*,  $(C_{12}H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt in kugelförmig gruppirten Nadeln.

Derselbe<sup>1)</sup> hat ferner aus dem *Acetessigester* und *Diacetbernsteinsäureester* eine Reihe neuer *Pyrrolderivate* erhalten. Wird eine Lösung von 12 Thln. salzsaurem Hydroxylamin und 24 Thln. Natriumacetat zu einer Lösung von 30 Thln. Diacetbernsteinsäureester in Eisessig gefügt, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, dann das Rohproduct aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure-Aethyläther,  $C_{12}H_{17}NO_5$ <sup>2)</sup>. Der Ester ist leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, nicht löslich in Säuren; er schmilzt bei 98 bis  $100^{\circ}$ . Das *Kaliumsalz*,  $C_{12}H_{16}NO_5K$ , fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Aethers und Kaliumäthylats sowie Hinzufügen von etwas Aether als weißer Niederschlag aus. Kocht man den Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali, bis in einer Probe auf Wasserzusatz keine Esterabscheidung mehr eintritt, so krystallisirt nach dem Uebersättigen der Lösung mit Essigsäure *Oxydimethylpyrroldicarbonestersäure*,  $C_{10}H_{13}NO_5$ , in moosartig verzweigten Nadeln aus. Aus Alkohol wird sie in derben Krystallen vom Schmelzpunkte  $185^{\circ}$  erhalten. Wird die Lösung des Dicarbonsäureesters mit überschüssiger Natronlauge mehrere Stunden gekocht, so scheidet sich nach dem Ansäuern aus der Flüssigkeit (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure,  $C_7H_9NO_3$ , in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  aus. Die Säure ist leicht

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 290. — <sup>2)</sup> Die Stellung der Substituenten am Pyrrol-

ring wird durch Zahlen im Sinne des Schemas  $N_1 \begin{array}{l} \nearrow C_2 - C_3 \\ | \\ \searrow C_5 - C_4 \end{array}$  bezeichnet.



löslich in Alkohol, schwer in Wasser. *Oxydimethylpyrrolcarbon-säureäther*,  $C_9H_{13}NO_3$ , wird aus der Dicarbonestersäure durch Erhitzen auf  $190^\circ$  erhalten:  $C_{10}H_{13}NO_3 = CO_2 + C_9H_{13}NO_3$ . Auch die Monocarbonsäure verliert beim Erhitzen auf  $140^\circ$  1 Mol. Kohlensäure und geht in (1)-*Oxy*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*,  $C_8H_9NO$ , ein dickflüssiges Oel, über. In Wasser und Säuren ist dasselbe schwer, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Kochen. — L. Knorr und A. Franzen<sup>1)</sup> erhielten ferner beim Erhitzen der Trimethylpyrroldicarbonsäure auf  $258$  bis  $260^\circ$  (1, 2, 5)-*Trimethylpyrrol*,  $C_7H_{11}N$ , ein farbloses, bei  $173^\circ$  (corr.) siedendes Oel, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Das (1, 2, 5)-*Phenyldimethylpyrrol*,  $C_{12}H_{13}N$ , wurde durch Destillation seiner Dicarbonsäure dargestellt und gleicht in seinen Eigenschaften dem Trimethylpyrrol. Es schmilzt bei  $51$  bis  $52^\circ$  und destillirt bei  $252^\circ$  (corr.) (1)- $\beta$ -*Naphtyl*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*,  $C_{16}H_{15}N$ , bildet sich beim Erhitzen seiner Dicarbonsäure über  $260^\circ$ , es schmilzt bei  $71^\circ$  und siedet bei  $341^\circ$  (corr.). Der (1)- $\alpha$ -*Naphtyl*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*-(2, 4)-*dicarbonsäureäther*,  $C_{22}H_{23}NO_4$ , hat den Schmelzpunkt  $91$  bis  $92^\circ$ . Von den Salzen der  $\alpha$ -*Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure*,  $C_{18}H_{15}NO_4$ , welche sich bei  $244^\circ$  zersetzt, wurde das *neutrale Kaliumsalz*,  $C_{18}H_{13}NO_4K_2$ , das *neutrale Baryumsalz*,  $C_{18}H_{13}NO_4Ba$ , und das *saure Silbersalz*,  $C_{18}H_{14}NO_4Ag$ , dargestellt. (1)- $\alpha$ -*Naphtyl*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*,  $C_{16}H_{15}N$ , schmilzt bei  $123^\circ$ , siedet bei  $310$  bis  $315^\circ$  (corr.) und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Durch Verseifung des *Methylphenyl*-(1)-*amido*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*-(3, 4)-*dicarbonsäureäthers*, welcher durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylphenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester in Eisessiglösung erhalten wird, gewinnt man die freie *Dicarbonsäure*,  $C_{13}H_{16}N_2O_4$ , in prismatischen Nadeln. Bei  $231^\circ$  zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylphenyl*-(1)-*amido*-(2, 5)-*dimethylpyrrol*,  $C_{13}H_{16}N_2$ , ein farbloses Oel, welches bei  $310^\circ$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 303; siehe auch JB. f. 1885, 805.

(corr.) siedet und zu einer weissen, bei  $41^{\circ}$  schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Kocht man äquivalente Mengen Diacetbernsteinsäureester und m-Toluyldiamin in Eisessiglösung, so bildet sich *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureäther*,  $C_{19}H_{24}N_2O_4$ , in derben Prismen vom Schmelzpunkte  $134^{\circ}$ . Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali erhält man die freie *Dicarbonsäure*,  $C_{15}H_{16}N_2O_4 \cdot 2H_2O$ , in gelben Blättchen. Sie löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien, Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Wird sie auf  $203^{\circ}$  erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol* vom Schmelzpunkte  $73^{\circ}$  und Siedepunkte  $322^{\circ}$  (corr.). Erhitzt man dagegen m-Toluyldiamin und Diacetbernsteinsäureäther in Eisessiglösung auf 150 bis  $160^{\circ}$ , so resultirt *(1)-Toluylendi-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester*, welcher durch Verseifung in die freie *Dicarbonsäure*,  $C_{23}H_{22}N_2O_8$ , übergeführt wurde. Bei  $248^{\circ}$  zerfällt die Säure in Kohlensäure und ein schweres Oel (*Toluylendi-dimethylpyrrol*?). Der früher beschriebene Dimethylpyrroldicarbonsäureester<sup>1)</sup> bildet sich nicht, wie früher angenommen wurde, durch Reduction des Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureäthers, sondern entsteht mit 30 Proc. Ausbeute, wenn man 7 Thle. Acetessigester, in Eisessig gelöst, mit 2 Thln. Natriumnitrit ( $\frac{1}{2}$  Aequiv.) in concentrirter Lösung unter Abkühlung versetzt und das entstandene Gemisch äquivalenter Mengen von Acet- und Nitrosoacetessigester mit 25 Thln. Zinkstaub unter Kühlung vermischt und schliesslich kocht. Das Pyrrolderivat fällt aus der heiss filtrirten Lösung auf Wasserzusatz in Nadeln aus. Der erhaltene *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureäther* stellt ein Isomeres des symmetrischen *(2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureesters* dar. Er schmilzt bei 134 bis  $135^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer in Aether und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform. Benzol und Eisessig, zeigt keine basischen Eigenschaften und giebt ein *Kaliumsalz*,  $C_{12}H_{16}NO_4K$ . Kocht man den Ester mit wässriger Natronlauge, so erhält man *(2, 4)-Dimethylpyrrol-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 618.

(3, 5)-dicarbonsäure,  $C_8H_9NO_4$ , in krystallinischen Flocken, die sich bei Gegenwart von Säuren rasch roth färben. Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali entsteht (2, 4)-Dimethylpyrroldicarbonestersäure,  $C_{10}H_{13}NO_4$ . Diese krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei  $202^\circ$  unter Kohlensäureabgabe und Bildung von (2, 4)-Dimethylpyrrolmonocarbonsäureäther,  $C_9H_{13}NO_2$ , ein Oel vom Siedepunkte  $291^\circ$  (corr.) und Schmelzpunkte  $75$  bis  $76^\circ$ , schmelzen. Der Monocarbonsäureester ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und geht durch Verseifung mit wässerigem Kali in die Monocarbonsäure,  $C_7H_9NO_2$ , vom Schmelzpunkte  $183^\circ$ , über. Die Säure zerfällt beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und (2, 4)-Dimethylpyrrol,  $C_6H_9N$ . Dasselbe siedet bei  $171^\circ$  (corr.), zeigt hellblaue Fluorescenz und einen süßlichen, beißenden Geruch, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und besitzt sowohl schwach sauren als schwach basischen Charakter. (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonsäureäther,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ , wird gewonnen, wenn man gleiche Moleküle Acetessiganilid und Nitrosoacetessigester in Eisessig löst und unter Abkühlung überschüssigen Zinkstaub hinzufügt. Das Esteranilid schmilzt bei  $216^\circ$  und ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so geht es in (2, 4)-Dimethylpyrrol über. Kocht man das Esteranilid mit alkoholischem Kali, so erhält man Dimethylpyrroldicarbonanilidsäure,  $C_{14}H_{14}N_2O_3$ , in feinen Nadeln, welche bei  $180^\circ$  erweichen und bei  $198^\circ$  unter Kohlensäureabgabe sich zersetzen. Wie beim Schmelzen, so verliert die Säure auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und geht in das (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid,  $C_{13}H_{14}N_2O$ , ein rothes Oel, welches zu einem spröden Glase vom Schmelzpunkte  $80^\circ$  erstarrt, über. (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-carbonsäureanilid,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ , welches durch Reduction äquivalenter Mengen von Nitrosoacetessiganilid und Acetessigester in essigsaurer Lösung erhalten wird und, aus Alkohol umkrystallisirt, Nadelchen vom Schmelzpunkte  $180^\circ$  bildet, sowie ferner (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureanilid,  $C_{20}H_{19}N_3O_2$ , welches in

gleicher Weise aus Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid entsteht, geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (2, 4)-*Dimethylpyrrol*.

Nach O. Davidoff<sup>1)</sup> wird beim Erhitzen äquivalenter Mengen von entwässertem, bernsteinsaurem Kali und Aethylenbromid mit absolutem Alkohol auf 150° nicht Bernsteinsäureäthylenester, wie v. Richter<sup>2)</sup> gefunden, sondern *Bernsteinsäure-Aethyläther* erhalten. Aus dem zwischen 100 und 240° übergehenden Antheile der Reactionsflüssigkeit wurde durch fractionirte Destillation eine Fraction von 215 bis 218,5° abgeschieden, welche sich als Bernsteinsäureäthylester erwies.

Nach A. Reissert<sup>3)</sup> sind die bei der Einwirkung von *Anilin* auf *Dibrombernsteinsäure*<sup>4)</sup> in heißer wässriger Lösung erhaltenen Verbindungen  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  und  $C_{16}H_{12}N_2O_3$  identisch mit den von A. Michael<sup>5)</sup> als Anil resp. saures Anilid der Phenylamidomaleinsäure beschriebenen Verbindungen. Läßt man auf die beiden Körper Natronlauge längere Zeit einwirken, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung aus beiden die gleiche Säure [*Anilidoacrylsäure*,  $C_6H_5NH(C_2H_2)-CO_2H$ ?].

Th. Curtius und F. Koch<sup>6)</sup> haben eine Reihe neuer Derivate der *Diazobernsteinsäure*<sup>7)</sup> dargestellt. Durch Reduction des Diazobernsteinsäureäthers mittelst Zinkstaub und Ammoniak erhält man *Asparaginsäure-Aethyläther*. Die Diazobernsteinsäure besitzt daher die Constitutionsformel  $CO_2H-C(=N_2)-CH_2CO_2H$ . Das erhaltene *asparagins. Kupfer*,  $[CH(NH_2)CO_2, CH_2CO_2]Cu \cdot 3H_2O$ , krystallisirte in himmelblauen Nadeln<sup>8)</sup>. *Diazosuccinaminsäure-Methyläther*,  $NH_2-CO-C(N_2)-CH_2-CO_2CH_3$ , wird durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther in langen, goldgelben Prismen vom Schmelzpunkte 84° gewonnen. *Fumaraminsäure-* und *Malaminsäureäther* bilden sich gleichzeitig bei der Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther durch schwach angesäuertes Wasser in der Kälte. Die *Malaminsäure*,  $HO_2C-CH_2$

1) Ber. 1886, 409. — 2) JB. f. 1879, 319. — 3) Ber. 1886, 1644. — 4) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren. — 5) Dieser JB. S. 1294. — 6) Ber. 1886, 2460. — 7) JB. f. 1885, 1033. — 8) Vgl. dagegen Ritthausen, JB. f. 1869, 807.

$-\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$ , krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzpunkte  $146^\circ$  und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. *Malaminsäure-Methyläther*,  $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ , krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Blättern, welche bei  $105^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. *Fumaraminsäure-Methyläther*,  $\text{C}_2\text{H}_2=(\text{CONH}_2, \text{CO}_2\text{CH}_3)$ , krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen Tafeln, welche bei  $160$  bis  $162^\circ$  schmelzen und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Der Aether geht durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak in *Fumaramid*,  $\text{C}_2\text{H}_2=(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$ , über. *Benzoylmalaminsäure-Aethyläther*,  $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CH}(\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Diazosuccinaminsäureäther auf  $140$  bis  $150^\circ$ ; er bildet, aus Aether umkrystallisirt, farblose, klinobasische Rhomboëderformen, welche bei  $96$  bis  $97^\circ$  schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Er löst sich in concentrirter Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Beim Erhitzen des Aethers mit Säuren tritt Abspaltung von Benzoësäure ein. Der *Methyläther* bildet farblose, in Aether leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkte  $78$  bis  $80^\circ$ . Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther*,  $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CJ}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird durch Einwirkung von Jod auf Diazosuccinaminsäureäther in ätherischer Lösung in langen, grünlichweißen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln gewonnen. Die Krystalle erweichen bei  $128^\circ$  und sind bei  $132^\circ$  völlig geschmolzen. Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-Methyläther*, sowie die unsymmetrischen *Dibromsuccinaminsäure-Aethyl-* und *-Methyläther* sind gelbliche Oele, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

A. Piutti<sup>1)</sup> fand ein neues *Asparagin*, als Er aus Wickenkeimlingen dargestelltes Rohasparagin umkrystallisirte. Aus  $20$  kg Rohasparagin wurden  $300$  g süß schmeckender Krystalle erhalten; aus welcher Quantität dann durch weiteres Umkrystallisiren  $200$  g linkshemiëdrischer, geschmackloser und  $100$  g rechtshemiëdrischer,

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 275; Ber. 1886, 1691; Compt. rend. 103, 134.

intensiv süß schmeckender Krystalle abgesondert werden konnten. Die Krystallformen des neuen Asparagins sind das vollkommene Spiegelbild des bereits lange bekannten; die wässerige Lösung des neuen Asparagins ist *rechtsdrehend* und bei gleicher Concentration entspricht sein Drehungsvermögen fast genau demjenigen des linksdrehenden, gewöhnlichen Asparagins. Um die Frage zu studiren, ob auch eine chemische Isomerie vorliegt, wurden von beiden Asparaginen eine Reihe analoger Verbindungen dargestellt, welche jedoch keine Unterschiede in ihrem Krystallhabitus und chemischen Verhalten zeigen und in wässriger Lösung stets dasselbe Drehungsvermögen, aber im entgegengesetzten Sinne, besitzen. Die meisten dieser Verbindungen zersetzen sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Schmelzung oder ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt ist in beiden Reihen derselbe. Beide Asparagine liefern, mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,107) auf 170 bis 180° erhitzt, *inactive Asparaginsäure*, welche mit der von Dessaignes aus saurem, äpfel-saurem Ammoniak bereiteten identisch ist. Während die beiden activen Asparaginsäuren sich zu einer inactiven Asparaginsäure vereinigen, konnte ein solches Resultat bei den beiden Asparaginen nicht erzielt werden. Man könnte daraus folgern, daß die beiden Asparagine verschiedene chemische Constitution besitzen, und zu Gunsten dieser Auffassung spricht auch noch die Verschiedenheit des Geschmacks beider Asparagine.

Pasteur<sup>1)</sup> erblickt die wahrscheinliche Ursache des verschiedenen Geschmacks der beiden *Asparagine*<sup>2)</sup> darin, daß, wie zwei unsymmetrische, entgegengesetzt drehende Körper mit inactiven Substanzen zu inactiven, äußerst ähnlichen, ja identischen Verbindungen zusammentreten (während die nämlichen beiden Körper mit anderen unsymmetrischen, entgegengesetzt drehenden Stoffen sich zu von einander verschiedenen Verbindungen vereinigen), bei der Sinneswahrnehmung die *Nervensubstanz* selber die Rolle des anderen activen, asymmetrischen Stoffes spielt und auf diese Weise einmal den süßen, das andere Mal den fast faden Geschmack verursacht.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 138. — <sup>2)</sup> Piutti, s. oben.

Semenoff<sup>1)</sup> gelang die Ueberführung der *Maleinsäure* in *Fumarsäure*, indem Er eine wässrige Lösung von Maleinsäure auf 100 bis 130° erhitzte. Dagegen verwandelt sich eine wässrige Lösung von maleinsaurem Natron, während 10 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt, nicht in fumarsaures Salz. Wird Maleinsäureanhydrid bis gegen 200° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Gasen und kohligen Substanzen.

G. del Zanna<sup>2)</sup> verglich die unlöslichen Producte, *Fumarimide*, welche durch Erhitzen von Asparagin, der Ammoniaksalze der Aepfel- und Fumarsäure, des Asparagins und der Asparaginsäure mit Phenol erhalten werden. Wird fein gepulvertes, bei 100° getrocknetes *Asparagin* während einiger Stunden auf 180 bis 190° erhitzt, so erhält man nach dem Waschen des Reactionproductes mit Wasser, Alkohol und Aether eine rothgefärbte Masse, welche sehr wenig löslich in Wasser und nicht löslich in Alkohol und Aether ist. Der erhaltene *Körper*,  $4\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , stimmt mit der *Verbindung*  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_9$  von Schaal<sup>3)</sup> überein. Getrocknetes und gepulvertes *äpfelsaures Ammonium* wurde im Oelbade auf 160 bis 170° erhitzt. Das durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Product ist roth gefärbt und zeigt alle Eigenschaften des von Dessaignes<sup>4)</sup> und Pasteur<sup>5)</sup> erhaltenen Productes. Wird *fumarsaures Ammonium* acht bis neun Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt, so erhält man, indem Ammoniak und Wasser abgeschieden werden, als Rückstand eine gelbe, leicht zerreibliche Masse, welche gleichfalls die Eigenschaften der Dessaignes'schen Verbindung hatte. Diese *Verbindung*,  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2)_x$ , schmilzt noch nicht über 300° und giebt, auf 280° erhitzt, Ammoniak ab. Erhitzt man *Asparagin* mit *Phenol*, so erhält man in diesem Falle ein weißes Product. Dieses *Fumarimid*,  $4(\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet ein in kochendem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich in Mineralsäuren löst und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt wird. Wird es mit Zinkstaub destillirt, so erhält man Ammoniak, Blausäure und pyrrolähnliche Verbindungen.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 816. — <sup>2)</sup> Ann. chim. farm. [4] 3, 84. — <sup>3)</sup> JB. f. 1871, 738. — <sup>4)</sup> JB. f. 1850, 414. — <sup>5)</sup> JB. f. 1853, 388.



Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die *Silberverbindung*  $C_8H_5N_2O_4Ag$ . Dasselbe Fumarimid erhält man auch beim Erhitzen von *Asparaginsäure* mit Phenol. Identisch sind somit die Verbindungen aus fumarsaurem Ammoniak, Asparagin und Asparaginsäure mit Phenol. Man kann annehmen, daß Asparagin und Phenol sich zu *Phenylasparaginsäure*,  $C_2H_3(NH_2CO_2H)(CO_2C_6H_5)$ , vereinigen, welche dann in Wasser, Phenol und Fumarimid zerfällt. Zanna hält es nicht für wahrscheinlich, daß die nach den drei Methoden erhaltenen Verbindungen das wahre *Fumarimid*,  $(CHCO)_2=NH$ , sind. Ebenso wenig wahrscheinlich ist es, daß die Verbindungen von Dessaignes, Pasteur und Wolff<sup>1)</sup> das wahre Fumarimid repräsentiren, welches mit Säuren Fumarsäure und nicht wie die ersteren Verbindungen Asparaginsäure geben müßte. Die große Stabilität dieser Verbindungen, ihre Umwandlung zu Asparaginsäure und die Silberverbindung  $C_8H_5N_2O_4Ag$  deuten darauf hin daß ihre Constitution durch die Formel  $CO=(-NH-)=CH-\overline{CH-CO-CO-CH-CH}(-NH-)CO$ , ausgedrückt werden kann.

A. Piutti<sup>2)</sup> fand, daß die aus der *Phthalylasparaginsäure*<sup>3)</sup> mit secundären Basen erhaltenen Fumarsäurederivate, die *Fumaride* und *Succinide*, mit den direct aus der Malein- und Fumarsäure dargestellten identisch sind. Durch die Einwirkung der Malein- und *Fumarsäure* auf *Diphenylamin* werden dieselben Producte gewonnen. *Diphenylfumarinsäure*,  $(C_6H_5)_2NCO-CH=CH-CO_2H$ , wird vorwiegend erhalten, wenn man beim Zusammenschmelzen der Componenten die Temperatur nicht über 210° steigen läßt. Die Schmelzmasse wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Ammonflüssigkeit geschüttelt, die Lösung des so erhaltenen Ammoniaksalzes eingedampft und dann mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure zersetzt. Die Säure fällt als ein rasch erhärtendes Harz aus. Beim Verdunsten der Mutterlauge schießt sie jedoch in kleinen, rosettenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 120 bis 121° an. Die Säure ist sehr

<sup>1)</sup> JB. f. 1850, 415. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 153. — <sup>3)</sup> Siehe diesen JB.: aromatische Säuren.

leicht löslich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Kupferacetat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen grüngelben Niederschlag. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem krystallinischen Producte. Erhitzt man 2 Thle. *Maleïnsäure* mit 5 Thln. Diphenylamin auf 220 bis 230°, zieht den Schmelzkuchen mit Aether aus und löst den nach der Aetherbehandlung zurückbleibenden Rückstand in heißer Essigsäure, so krystallisirt *Diphenylaminfumarid*,  $[(C_6H_5)_2N]_2=\overline{C-(O)-CO-CH=CH}$ , in platten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 275 bis 276° heraus. Wird das Fumarid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so erhält man einen in breiten, glänzenden Tafeln krystallisirenden, bei 214° schmelzenden Körper. Aus beiden Säuren und Methylanilin erhält man auf dieselbe oben angegebene Weise *Methylphenylfumarinsäure*,  $(CH_3, C_6H_5)NCO-CH=CH-CO_2H$ , und *Methylphenylaminfumarid*,  $[(CH_3, C_6H_5)N]_2=\overline{C-(O)-CO-CH=CH}$ . Die Fumarinsäure entsteht vorwiegend bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur und bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Methylanilin. Wird die Schmelzmasse wie oben angegeben behandelt, so entsteht eine ölige Säure, welche sich in ein braunes Harz verwandelt. Aus der Mutterlauge erhält man durchsichtige, bis 3 cm lange Prismen mit 1 Mol. Wasser, welche ihr Wasser erst bei 128° verlieren. Die ölige Säure kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls in Krystallen gewonnen werden. Dieselbe ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in Wasser. Das *Silbersalz*,  $C_{11}H_{10}NO_3Ag$ , wird in sternförmig gruppirten Prismen erhalten. Fügt man der ätherischen Säurelösung eine Lösung von Brom in Aether hinzu, so bildet sich die *Dibromverbindung*  $C_{11}H_{11}Br_2N_2O_3$  in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 178°. Das Methylphenylaminfumarid wird auch beim Erhitzen von Methylphenylfumarinsäure mit Methylanilin und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol in glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkte 187,5 bis 188° gewonnen. Es ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, leicht löslich in Chloroform und schwer in Aether. Wird es mit Salzsäure auf 180° erhitzt, so

erhält man Fumarsäure. Mit Brom giebt es die *Bromverbindung*  $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$  <sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von *Maleïnsäure* auf Aethylanilin erhält man in Aether gänzlich unlösliche Producte, welche aus keinem Lösungsmittel krystallisiren. Erhitzt man *Bernsteinsäure* (1 Mol.) und Methylanilin (2 Mol.) während mehrerer Stunden auf  $235^\circ$ , löst das Reactionsproduct in kochendem Alkohol, fügt dann zur Lösung bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Tafeln des

*Methylphenylaminsuccinids*,  $[(C_6H_5, CH_3)N]_2 = \overline{C-(O)-CH_2-CH_2-CO}$ , vom Schmelzpunkt  $156,5^\circ$  aus. Das Succinid krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen. Auch die *Bernsteinsäure* wirkt wie die Maleïnsäure auf Aethylanilin sehr wenig ein. Es gelingt jedoch durch Erhitzen der beiden Substanzen auf  $270^\circ$ , das

*Aethylphenylaminsuccinid*,  $[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2 = \overline{C-(O)-CH_2-CH_2-CO}$ , in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte  $106^\circ$  zu erhalten. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird das Succinid in seine Componenten zerlegt.

E. Schmidt <sup>2)</sup> untersuchte die Calciumsalze der *Aepfelsäure*, welche aus dem Saft von *Bryophyllum* (Nachtpflanze) (I), von *Bryophyllum* (Lichtpflanze) (II) und *Sempervivum* (III) durch Zusatz von 96 procentigem Alkohol ausgeschieden wurden. Die Lösung des Calciumsalzes (I) in verdünnter Salpetersäure schied nach kurzer Zeit das *saure Salz*,  $(C_4H_5O_5)_2Ca$ , ab, welches mit 6 Mol. Wasser krystallisirt, nicht, wie vielfach angegeben, mit 8 Molekülen. Die salpetersaure Lösung der Calciumsalze (II) und (III) konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Diese Salze wurden zunächst in die Bleisalze verwandelt, letztere durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltenen freien Säuren in die sauren Ammoniaksalze übergeführt, welche nach dem Verdunsten nur zähe, durchsichtige Massen lieferten. Die Lösung der sauren Ammoniaksalze wurde daher neutralisirt und mit Silbernitrat partiell gefällt. Das aus dem Calciumsalze (II) gewonnene *Silbersalz*,  $C_4H_4O_5Ag \cdot 5H_2O$ , bildet ein weisses, zum

<sup>1)</sup> Siehe diesen JB.: aromat. Säuren. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 535.

Theil krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Die aus dem Silbersalze durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure ist ein farbloser Syrup, der beim Stehen undeutliche Krystalle ausscheidet und dessen wässrige Lösung optisch linksdrehend ist. Die Säure stimmt mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren überein. Die aus dem Bryophyllumsaft abgeschiedenen Calciumsalze verhalten sich also verschieden, je nachdem zu ihrer Darstellung Dunkel- oder Lichtpflanzen Verwendung fanden. Das aus dem Sempervivum dargestellte Silbersalz wurde nicht näher untersucht.

Fr. Iwig und O. Hecht<sup>1)</sup> theilen einige Notizen über die *Calciumsalze* der *Aepfelsäure* mit. Das *saure Salz*,  $(C_4H_5O_5)_2Ca$ , krystallisirt mit 6 Mol. Wasser<sup>2)</sup>. Der Wassergehalt ist nicht direct bestimmbar, da das Salz beim Trocknen kein constantes Gewicht annimmt. Die Löslichkeit des sauren Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht groß, wächst rasch mit steigender Temperatur bis 60° und nimmt dann ebenso schnell ab. Das *neutrale Salz*,  $C_4H_4O_5Ca$ , krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Wasser, scheidet sich aber aus warmer Lösung mit 1 bis 2 Mol. Wasser aus. Die Löslichkeit des neutralen Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur am größten, nimmt bei wachsender Temperatur bis 60° ab und steigt dann wieder an. Das *basische Salz*,  $C_4H_4O_5Ca_2(OH)_2 \cdot 9H_2O$  (?), ist eine kleisterartige Masse und wird erhalten, wenn man verdünnte Kalkmilch (enthaltend 1 Mol. CaO) mit einer Lösung von  $\frac{1}{2}$  Mol. Aepfelsäure versetzt.

A. Scacchi<sup>3)</sup> fand, daß die Krystallformen des *sauren traubensauren Ammoniums* und *Kaliums*, welche Wyruboff<sup>4)</sup> dem triklinen Systeme zugewiesen, monoklin sind und zwar auch in Bezug auf ihre Zwillingsbildungen. Zwischen den triklinen Krystallen Wyruboff's und den monoklinen Scacchi's besteht das Verhältniß der Polysymmetrie. *Saures traubensaures Kali*. System: monoklin.  $a : b : c = 1 : 0,6156 : 0,6455$ . Formen:  $A = (100)$ ,  $B = (010)$ ,  $c = (011)$ ,  $d = (3\bar{1}0)$ ,  $h = (1\bar{1}0)$ ,  $f = (110)$ ,  $i = (301)$ ,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 166. — <sup>2)</sup> Vgl. Hagen, Ann. Chem. Pharm. 38, 263. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 405. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1873.

$k = (201)$ ,  $l = (101)$ ,  $o = (102)$ ,  $p = (111)$ ,  $s = (1\bar{1}1)$ ,  $q = (211)$ ,  $r = (011)$ . *Saures traubensaures Ammoniak*. System: monoklin.  $a : b : c = 1 : 0,6156 : 0,6267$ . Dieselben Flächen wie am entsprechenden Kalisalze. Die beiden Salze sind ausgezeichnet spaltbar nach  $C$ , weniger deutlich nach  $A$ . Optische Axenebene parallel  $C$ . Stumpfe Bisectrix zu  $f$  unter beiläufig  $37^\circ$  und zu  $h$  unter  $81^\circ$  geneigt.

G. Wyrouboff<sup>1)</sup> berichtete über die Zusammensetzung und Krystallform einiger neuer *weinsaurer Salze*<sup>2)</sup>. Im Gegensatz zu der Mehrzahl der Salze der Traubensäure sind die *traubensauren Salze* von der Formel  $C_4H_4O_6NaM$  löslicher als die entsprechenden weinsauren Salze, aber die Curve ihrer Löslichkeit wird steiler oder weniger steil ansteigen. Zu ihrer Darstellung muß man daher, um eine Spaltung in Tartrate zu verhindern, die Krystallisationstemperatur erhöhen oder erniedrigen. Durch ersteres Mittel konnte Scacchi das Salz,  $C_4H_4O_6Na(NH_4) \cdot H_2O$ , darstellen. Um das Salz  $C_4H_4O_6Na \cdot K \cdot 3H_2O$  zu gewinnen, muß man nicht nur die Krystallisationstemperatur erniedrigen, sondern auch einen Ueberschuß des Kaliumsalzes, als des leichter löslichen Bestandtheiles, anwenden. Bei einer gegebenen Quantität des Lösungsmittels und einer bestimmten Temperatur müssen die äquivalenten Mengen der einfachen Salze zur Abscheidung gezwungen werden, um die Doppelsalze zu bilden, was man entweder durch Erhöhung der Temperatur, um die Ausscheidung des weniger löslichen Salzes zu verhindern, oder durch Vermehrung des löslicheren Bestandtheiles erreichen kann; darin liegt auch die Erklärung für die Spaltung der Doppelsalze der Traubensäure in die Doppelsalze der rechts- und linksdrehenden Weinsäuren, welche Spaltung Pasteur organischen Keimen zuschreibt. Es wurden folgende Salze der Traubensäure und inactiven Weinsäure dargestellt und krystallographisch untersucht. *Traubensaures Natrium-Ammonium*,  $C_4H_4O_6Na(NH_4) \cdot H_2O$ . System: monoklin.  $a : b : c = 1,4813 : 1 : 0,4932$ . Winkel:  $\gamma = 94^\circ 24'$ . Beobachtete Formen:  $h^1(100)$ ,  $p(001)$ ,  $m(110)$ ,

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 220. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1373.

$o^1(101)$ ,  $o^{\frac{2}{3}}(302)$ ,  $o^1(\bar{1}01)$ ,  $d^{\frac{1}{2}}(111)$ ,  $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$ ,  $o_3(211)$ . Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. *Traubensaures Natrium-Thalliumoxydul*,  $C_4H_4O_6NaTl \cdot 2H_2O$ . System: monoklin.  $a:b:c = 1,385:1:0,5042$ . Winkel:  $\alpha = 89^\circ 12'$ ;  $\beta = 81^\circ 11'$ ;  $\gamma = 94^\circ 24'$ . Formen:  $h^1(100)$ ,  $m(1\bar{1}0)$ ,  $t(110)$ ,  $a^1(\bar{1}01)$ ,  $a^3(\bar{1}03)$ ,  $o^3(103)$ ,  $i^{\frac{2}{3}}(023)$ ,  $x(213)$ ,  $y(\bar{2}13)$ . *Traubensaures Natrium-Kalium*,  $C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O$ . System: monoklin.  $a:b:c = 1,5573:1:0,43933$ . Winkel:  $\gamma = 97^\circ 51'$ . Beobachtete Formen:  $h^1(100)$ ,  $g^1(010)$ ,  $h^2(310)$ ,  $h^{\frac{1}{2}}(710)$ ,  $a^1(\bar{1}01)$ ,  $o^3(103)$ ,  $k(329)$ ,  $l(\bar{3}29)$ ,  $n(\bar{3}49)$ ,  $q(929)$ . Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Doppelbrechung stark. *Traubensaures Lithium-Thalliumoxydul*,  $C_4H_4O_6LiTl \cdot 2H_2O$ . System: monoklin.  $a:b:c = 1,5281:1:0,4817$ . Winkel:  $\alpha = 89^\circ 20'$ ;  $\beta = 88^\circ 28'$ ;  $\gamma = 94^\circ 26'$ . Beobachtete Formen:  $h^1(100)$ ,  $g^1(010)$ ,  $^5h(\bar{3}20)$ ,  $h^5(320)$ ,  $e^3(012)$ ,  $b^1(\bar{1}\bar{1}2)$ ,  $u(\bar{3}16)$ ,  $s(316)$ ,  $z(\bar{6}16)$ . *Salze der inactiven Weinsäure. Weinsaures Natrium-Thalliumoxydul*,  $(C_4H_4O_6NaTl)_2 \cdot 5H_2O$ . System: asymmetrisch.  $a:b:c = 1,3782:1:0,4162$ . Winkel:  $\alpha = 82^\circ 29'$ ;  $\beta = 86^\circ 25'$ ;  $\gamma = 103^\circ 39'$ . *Weinsaures Natrium-Rubidium*,  $(C_4H_4O_6NaRb)_2 \cdot 5H_2O$ .  $a:b:c = 1,3956:1:0,4195$ . Winkel:  $\alpha = 81^\circ 38'$ ;  $\beta = 86^\circ 56'$ ;  $\gamma = 101^\circ 54'$ . Die beiden Salze sind isomorph. Die an den Salzen beobachteten Formen sind:  $p(001)$ ,  $g^1(010)$ ,  $^2h(\bar{3}10)$ ,  $h^3(310)$ ,  $f^1(112)$ ,  $u(\bar{3}16)$ ,  $v(3\bar{1}6)$ ,  $w(\bar{3}\bar{1}6)$ ,  $r(\bar{9}\bar{1}6)$ .

D. Klein<sup>1)</sup> hat einige, dem Brechweinstein entsprechende Verbindungen der weinsauren Alkalien mit telluriger Säure durch Krystallisation der vermischten Lösungen von Weinsäure und tellurigsaurom Alkali dargestellt. Dieselben verlieren bei  $200^\circ$  1 Mol. Constitutionswasser. *Weintellurigsaures Kali*,  $(C_4H_4O_6)_2K_2TeO \cdot H_2O$ , wird erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser von constanter Zusammensetzung erhalten. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver; durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Tellurigsäureanhydrid zersetzt. Das analog dargestellte *Natriumsalz*,  $(C_4H_4O_6)_2Na_2TeO \cdot 2H_2O$ , bildet

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 47.

eine weisse, voluminöse Masse, die aus mikroskopischen Kryställchen besteht, und verhält sich beim Kochen mit Wasser wie das Kaliumsalz. *Weintellurigs saures Lithium*,  $(C_4H_4O_6)_2Li_2TeO \cdot 2C_4H_5O_6Li \cdot 2H_2O$ , bildet eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse und ist schwierig zu reinigen; beim Krystallisiren aus warmem Wasser beginnt schon eine Reduction unter Blaufärbung der Flüssigkeit. — *Citrontellurigs saures Kalium*,  $(C_6H_5O_7)_2K_2TeOH_2 \cdot H_2O$ , wird in analoger Weise dargestellt. Die zum Syrup verdunstete Lösung giebt einen weissen Brei, der auf Thonplatten abgesogen und durch Wiederholung der Operation in kleinen, verwachsenen (regulären) Blättern erhalten wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

J. Joubert<sup>1)</sup> bemerkt zu der Mittheilung von E. Bichat<sup>2)</sup>, daß Er bereits vor zehn Jahren aus einer Lösung von *traubensaurem* (paraweinsaurem) *Natrium-Ammonium* mittelst Durchleitens eines sorgfältig von Staub befreiten Luftstromes grofse, regelmäfsige, holoëdrische Krystalle des Salzes erhalten habe.

Guntz<sup>3)</sup> hat die Angabe von Clarke und Stallo<sup>4)</sup>, daß der Niederschlag, der in *Brechweinsteinlösungen* durch die äquivalente Menge einer starken Säure entsteht, alles *Antimon* enthalte und  $Sb(OH)_3$  sei, nicht bestätigt gefunden. Der Niederschlag enthält aufser Antimonoxyd noch Weinsäure und Chlor (bei Anwendung von Chlorwasserstoff), seine Zusammensetzung ist abhängig von der Verdünnung der Lösungen, der Temperatur und dem Ueberschuß an Säure. Guntz operirte mit 8° warmen Lösungen von Brechweinstein, welche  $\frac{1}{3}$  Aeq. im Liter, und von Salzsäure, welche  $\frac{1}{2}$  Aeq. im Liter enthielten. Auf Zusatz von 1 bis 16 Aeq. Salzsäure zu 1 Aeq. Brechweinstein werden, bei stets gleichartiger Auswaschung des Niederschlages, 10,5 bis 58 Proc. der gesammten Antimonmenge gefällt. Mit Schwefelsäure ist die Fällung noch unvollständiger. In einer Brechweinsteinlösung, welche  $\frac{1}{80}$  Aeq. im Liter enthält, entsteht durch obige Salzsäure überhaupt kein Niederschlag. Bei der Fällung

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 507. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 102, 1472. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 806, Anm. <sup>1)</sup>.



einer ( $\frac{1}{8}$  normalen) Brechweinsteinlösung mit  $\frac{1}{2}$  normaler Kalilauge werden unter Anwendung von  $\frac{1}{4}$  Aeq. Kali auf 1 Aeq. Brechweinstein 23 Proc. des Antimongehaltes gefällt, sodann mit steigender Kalimenge mehr, bis zu 96 Proc. bei Anwendung von 2 Aeq. Kali; bei weiterem Zusatze vermindert sich die niedergeschlagene Menge und wird bei 16 Aeq. Kali = 0. Der durch 2 Aeq. Kali gefällte Niederschlag enthält 82,81 Proc. Antimon, kommt also der Formel  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nahe (ber. 83,33).

W. Wislicenus<sup>1)</sup> stellte den *Oxalessigäther*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , dar, indem Er Oxalester (20 g) in 100 g absolutem Alkohol löste, Natriumdraht (3 g) eintrug und sodann Essigester (12 g) langsam zutropfen liefs. Nach 12 stündigem Stehen wurde die breiig gewordene Masse abfiltrirt, der Rückstand mit Aether gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene *Natriumverbindung*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}$ , bildet mikroskopisch kleine, verfilzte Nadeln. Ihre wässrige Lösung, welche nicht beständig ist, giebt mit Calcium- und Baryumchlorid, Kupfersulfat und Silbernitrat Niederschläge. Zersetzt man die Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich der *Oxalessigäther* als ein dickflüssiges, fast farb- und geruchloses Oel ab, welches sich beim Erhitzen zersetzt. Mit Eisenchlorid giebt seine verdünnte alkoholische Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung. Beim Kochen des Esters mit verdünnten Alkalien und Barytwasser entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit 10 procentiger Schwefelsäure spaltet er sich unter Kohlensäureabspaltung in Alkohol und *Brenstraubensäure*. Bei der Verseifung des Esters nach der Methode von Ceresole<sup>2)</sup> erhält man den *Monoäthyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ , der *Oxalessigsäure* in Form kleiner, sternförmig gruppirter Nadelchen, welche bei  $90^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether und Wasser sich sehr leicht lösen. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Versetzt man die ätherische Lösung des Oxalessigesters oder die wässrige Lösung seiner Natriumverbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin, so erhält man den *Phenylhydrazinoxalessigäther*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3225. — <sup>2)</sup> JB. f. 1882, 860.

in Blättchen, welche bei höherer Temperatur sich zersetzen:  $C_8H_{12}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{14}H_{18}N_2O_4$ . Kocht man denselben mit Wasser und verseift das erhaltene ölige Product mit Kalilauge, so bekommt man eine *Säure*,  $C_{10}H_8N_2O_3$ , welche die Reaction der Chinizinderivate zeigt:  $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_2H_5OH + C_{12}H_{12}N_2O_3$  und  $C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C_{10}H_8N_2O_3$ . Die Säure liefert mit Eisenchlorid in heißer, wässriger Lösung einen blauen Farbstoff, mit salpetriger Säure ein rothes Nitroso-derivat. Sie zersetzt sich bei  $250^\circ$  ohne zu schmelzen und löst sich leicht in Alkohol, schwer in heißem Wasser, kaum in Aether und kaltem Wasser.

J. Tafel<sup>1)</sup> erhielt  $\gamma$ -Monoamidovaleriansäure,  $CH_3-CH(NH_2)-(CH_2)_2-CO_2H$ , durch Reduction der *Phenylhydrazinlävulinsäure*. 20 g der letzteren Verbindung wurden in 20 g Alkohol (96 Proc.) gelöst und unter Umschütteln 700 g Natriumamalgam ( $2\frac{1}{2}$  proc.) in Portionen von 10 bis 20 g eingetragen. Die Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Eisessig stets sauer und durch Abkühlung auf  $15^\circ$  gehalten. Später wurde sie neutralisirt, im Vacuum zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Aether gewaschen und mit überschüssiger Salzsäure eingedampft. Das salzsaure Salz wurde in das Platinsalz übergeführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingeeengt, wobei die Amidosäure in weißen Blättchen sich ausscheidet. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, im krystallisirten Zustande in Alkohol fast unlöslich, in Aether, Ligroïn und Benzol nicht löslich. Sie schmilzt bei  $193^\circ$ . Erhitzt man die Säure auf 250 bis  $260^\circ$ , so verflüchtigt dieselbe sich vollständig und geht in ihr *Anhydrid*,  $C_5H_7NO$ , über. Das Destillat wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Das bei  $248^\circ$  unzer- setzt übergehende Anhydrid erstarrt in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, an der Luft zerfließlichen Krystallen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn. Wird die wässrige Lösung des Anhydrids mit Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so entzieht

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2415.

Aether eine *Nitrosoverbindung*. Dasselbe, ein gelbes Oel, zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction. Destillirt man das Anhydrid mit Zinkstaub, so erhält man ein in Wasser unlösliches Oel, welches sämtliche Pyrrolreactionen lieferte.

A. Menozzi und C. Belloni<sup>1)</sup> haben ein neues Homologes des Sarkosins, die *Normal-Methylamidovaleriansäure*,  $CH_3-(CH_2)_2-CH(NHCH_3)-CO_2H$ , dargestellt, indem Sie normalen Butylaldehyd und concentrirte Blausäure zuerst bei gelinder Wärme, dann bei  $100^\circ$  auf einander einwirken ließen, hierauf die berechnete Menge Methylamin hinzufügten und das durch abermaliges Erwärmen auf  $100^\circ$  erhaltene Nitril durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Chlorhydrat der gesuchten Säure überführten. Durch Zerlegung des Chlorhydrats mit Silberoxyd, Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist erhält man die Säure rein. Sie krystallisirt aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in langen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in abgeplatteten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Bei  $110^\circ$  beginnt sie zu sublimiren. Ihre Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und haben saure Reaction. Das *Nitrat*  $C_6H_{13}NO_2 \cdot HNO_3$ , bildet durchsichtige Prismen, welche sich bei  $100^\circ$  gelb färben, das *Chlorhydrat*,  $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl$ , Nadeln, welche bis  $125^\circ$  unverändert bleiben. Das *Sulfat*,  $(C_6H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$ , krystallisirt in kleinen, durchsichtigen Prismen, welche bei  $120^\circ$  noch keine Zersetzung erleiden. Das *Kupfersalz*,  $(C_6H_{13}NO_2)_2Cu \cdot 2H_2O$ , blaue Prismen mit violettem Reflex, verliert sein Wasser bei  $100^\circ$ .

E. Schmidt<sup>2)</sup> verglich die von Renard<sup>3)</sup> aus den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums dargestellte *Säure*,  $C_6H_{10}O_2$ , mit der Methyläthyl- und Isopropylelessigsäure und fand, daß dieser Säure,  $C_6H_{10}O_2$ , eine größere Uebereinstimmung mit der Methyläthylelessigsäure zukommt. Das *Zink-*

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. [4] 4, 108; Ber. (Ausz.) 1886, 823. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 540. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 1178.

salz,  $(C_5H_7O_2)_2Zn$ , krystallisirt in centimeterlangen, spiefsigen Nadeln, welche durch längeres Trocknen bei  $100^\circ$  zersetzt werden.

Derselbe<sup>1)</sup> fand in Gemeinschaft mit O. Sasse, daß die *Angelikasäure* in der *Sumbulwurzel* als solche entweder gar nicht oder in nur ganz verschwindender Menge vorkommt. Zieht man jedoch die Sumbulwurzel mit Petroleumäther aus, so enthält der nach dem Verdampfen des letzteren zurückbleibende Balsam diejenige Substanz, als deren Spaltungsproduct die Angelikasäure anzusehen ist. Kocht man nämlich den Balsam mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, zieht den in Wasser gelösten und dann angesäuerten Rückstand mit Aether aus und unterwirft den Auszug der fractionirten Destillation, so erhält man in etwa gleicher Menge Angelika- und *Methylcrotonsäure*. Es darf somit angenommen werden, daß bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Bestandtheile der Sumbulwurzel diese beiden Isomeren gleichzeitig gebildet werden, da ein Uebergang der Angelikasäure in die Methylcrotonsäure bei dem Versuche nur in geringem Maße stattgefunden haben kann.

D. Ustinoff<sup>2)</sup> erhielt  $\beta$ -*Dimethylacrylsäure*,  $(CH_3)_2C=CH-CO_2H$ , durch Destillation der  $\beta$ -*Dimethyläthylenmilchsäure* (welche durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols mittelst Kaliumpermanganat dargestellt wurde) mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Wasserabspaltung eintrat. Die durch Ueberführung in ihr Zinksalz gereinigte Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung dagegen in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte  $69,5$  bis  $70^\circ$ . Das *Natriumsalz*,  $C_5H_7O_2Na$ , durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Natriumcarbonat erhalten, schied sich in weißen, undurchsichtigen, baumartigen Aggregaten aus. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_7O_2)_2Ca$ , krystallisirt in langen, seidenglänzenden, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_7O_2)_2Ba \cdot 2H_2O$ , scheidet sich in prismatischen, oft zu Warzen verwachsenen Krystallen, das *Zinksalz*,  $(C_5H_7O_2)_2Zn \cdot 4H_2O$ , in stark glän-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 528. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 478; Ber. (Ausz.) 1886, 57; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.).

zenden, dünnen Nadeln ab. Das *Kupfersalz*,  $(C_5H_7O_2)_2Cu \cdot 2H_2O$ , bildet smaragdgrüne, rhombische Täfelchen, welche an der Luft verwittern. Das *Bleisalz*,  $(C_5H_7O_2)_2Pb \cdot H_2O$ , wurde, ähnlich den vorhergehenden Salzen, durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Bleicarbonat, in langen, seidenglänzenden, strahlig in Bündeln gruppirten Täfelchen erhalten. Das *Silbersalz*,  $C_5H_7O_2Ag$ , bildet farnkrautartig gruppirte Prismen. Das *Dibromid*,  $(CH_2)_2=CBr-CHBr-CO_2H$ , wird durch Eintragen von Brom in eine durch Eis gekühlte ätherische Säurelösung erhalten; es schmilzt bei 105 bis 106° und erstarrt wieder bei 76°.

H. G. Colmann und W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> haben das Kalksalz der *Tetramethylenmonocarbonsäure* der trockenen Destillation unterworfen. Wird ein Gemisch des Calciumsalzes (1 Thl.) mit gelöschtem Kalk (2 Thle.) in einem Bajonnetrohre langsam erhitzt, so entweicht eine große Menge Gas und es destillirt ein braunes Oel über. Aus 50 g Säure wurden so circa 25 g Oel und 5 Liter Gas erhalten. Zur Untersuchung des Gases wurde dasselbe durch Brom geleitet, wobei *Aethylenbromid* entstand; das durch Brom unabsorbirt gebliebene Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff (81 bis 85 Proc.) und wahrscheinlich Kohlenoxyd (8 bis 9 Proc.) und Methan (3 bis 4 Proc.). Das bei der Destillation entstehende Oel geht zwischen 100 und 250° als farblose Flüssigkeit über. Durch wiederholtes Fractioniren konnte aus dem zwischen 180 bis 220° siedenden Antheile *Ditetramethylenketon*,  $(CH_2)_3CH-CO-CH(CH_2)_3$ , isolirt werden. Es entsteht nach der Gleichung  $[(CH_2)_3CH-CO_2]_2Ca = CaCO_3 + (CH_2)_3CH-CO-CH(CH_2)_3$ . Das Keton bildet ein farbloses, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel, welches bei 204 bis 205° siedet. Mit Natriumdisulfit vereinigt es sich zu einer krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Verbindung, welche durch Säuren momentan zersetzt wird. Mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt die verdünnte alkoholische Lösung des Ketons einen gelben, öligen Niederschlag. Wird die alkoholische Ketonlösung (1 g) mit überschüssigem Hydroxylamin acht Tage lang hingestellt, so scheidet

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3110.

sich das *Oxim*,  $C_{19}H_{15}NO$ , als farbloser, nicht erstarrender Syrup aus. Brom wirkt auf das Keton unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Die Fraction 120 bis  $150^{\circ}$  des ursprünglichen Oeles enthält einen bei  $136$  bis  $137^{\circ}$  siedenden *Körper*,  $C_8H_8O$ . Derselbe kann entweder *Tetramethylenaldehyd* oder *Acetyltetramethylen* sein. Er besitzt einen campherartigen Geruch, verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, giebt mit Phenylhydrazin einen gelben, öligen Niederschlag und erleidet durch Kochen mit alkoholischem Kali keine Veränderung. Mit Hydroxylamin vereinigt sich die Substanz ebenfalls.

V. Meyer<sup>1)</sup> unterzog die sogenannte  $\alpha$ -Thiophensäure und ihre Beziehungen zu den *beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens* einer eingehenden Untersuchung. Danach ergab sich, daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure in ihren Eigenschaften wirklich verschieden sind, daß aber alle Derivate der beiden Säuren in ihren physikalischen Eigenschaften absolut zusammenfallen und für identisch erklärt werden müßten, wenn sie nicht die Eigenschaft besäßen, daß jedes aus der  $\alpha$ -Säure dargestellte Derivat bei der Rückführung wieder  $\alpha$ -Säure, jedes  $\beta$ -Derivat dagegen  $\beta$ -Säure lieferte. Die aus dem Thiophen des Theerbenzols gewonnene  $\alpha$ -Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die aus synthetischem, aus Bernsteinsäure gewonnenem Thiophen dargestellte Säure. Die aus den beiden Amidén, Phenylharnstoffderivaten der Amide, aus den Nitrilen wieder erhaltenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäuren erwiesen sich *nicht* als verschieden. Bei der Oxydation des Theerthiotolens, einer Mischung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiotolen, entstand ebenfalls die  $\alpha$ -Thiophensäure vom Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ ; sie ist demnach als eine *Krystallverbindung* von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiophensäure anzusehen. Die  $\alpha$ -Säure läßt sich auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Thln.  $\beta$ -Thiotolen und 3 Thln.  $\gamma$ -Thiotolen mit übermangansaurem Kali oxydirt. Die so erhaltene Säure zeigt den Schmelzpunkt  $117$  bis  $117,5^{\circ}$ , das bekannte Löslichkeitsverhältniß, und der hieraus dargestellte Thiënoyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 200.

phenylharnstoff ist identisch mit der gleichen Verbindung aus  $\alpha$ -Säure. Durch die Oxydation von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiotolen in verschiedenen Mischungsverhältnissen erhält man verschiedene, scheinbar einheitliche Thiophensäuren von constantem Schmelzpunkt und constanter Löslichkeit. Ein Gemisch von 1 Thl.  $\beta$ - und 2 Thln.  $\gamma$ -Thiotolen liefert eine Thiophensäure vom Schmelzpunkt 113 bis 114°, ein Gemisch von gleichen Thln.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiotolen eine einheitlich krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 121°. Die That- sache, daß nur die entstehenden, nicht die fertig angewandten Säuren in Verbindung gebracht werden können, sowie die völlige Uebereinstimmung aller Derivate der Säuren bleiben noch uner- klärt. Die bisher als  $\beta$ -Thiophensäure (Schmelzpunkt 126,5°) und  $\gamma$ -Thiophensäure (Schmelzpunkt 136°) bezeichneten Säuren müssen nun nach der Thiophenformel als  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Säure bezeichnet werden. — Als Hauptergebnis dieser gemeinsam mit Pendleton und Schleicher angestellten Untersuchung ergibt sich, daß in der Thiophengruppe eine Neigung zum Zusammenkrystallisiren isomerer Substanzen besteht, da sowohl die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbon- säuren, als die Tribromverbindung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiotolens sowie wahrscheinlich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sulfosäuren solche einheitliche Ver- bindungen von constanten, physikalischen Eigenschaften liefern.

A. Damsky<sup>1)</sup> hat im Anschlusse an die Untersuchung von V. Meyer<sup>2)</sup> die jetzt als  $\beta$ -Thiophensäure bezeichnete Säure näher studirt. Zu ihrer Darstellung wurde sowohl  $\beta$ -Aethyl- thiophen, welches nach Volhard und Erdmann<sup>3)</sup> durch Destil- lation der Aethylbernsteinsäure mit Phosphortrisulfid bereitet wurde, als auch  $\beta$ -Thiotolen mit Kaliumpermanganat oxydirt. Am zweckmässigsten wendet man das  $\beta$ -Thiotolen in Portionen von 1 g an und läßt darauf eine Lösung von 6,7 g Natrium- hydroxyd und 3,3 g Permanganat in 333 ccm Wasser einwirken. Die Ausbeute an  $\beta$ -Thiophensäure beträgt dann 8 Proc. der theoretischen Menge. Die Löslichkeit des *Baryumsalzes* der  $\beta$ -Thiophensäure ist gleich 11,54 Thln. in 100 Thln. Wasser bei 17°, des *Calciumsalzes* 7,92 Thln. in 100 Thln. Wasser von 14,5°.

1) Ber. 1886, 3282. — 2) Siehe den vorigen Artikel. — 3) JB. f. 1885, 1182.



Das  $\beta$ -Thiophensäureamid wird durch Erwärmen der Säure mit Phosphorchlorid und Verreiben des Destillationsrückstandes mit festem, kohlensaurem Ammoniak in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177,5 bis 178° gewonnen. Das Phenylharnstoffderivat, aus dem Amid und Phenylcyanat erhalten, bildet concentrisch gruppirte, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Das reine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivat hat also den gleichen Schmelzpunkt. Unerklärt bleibt noch die Thatsache, daß die reinen Salze der  $\alpha$ -Säure und Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Salzen gleiche Löslichkeit zeigen.

L. E. Levi<sup>1)</sup> unternahm das Studium der isomeren Thiotolensäuren (Methylthiophensäuren). 15 g  $\beta$ -Jodthiotolen, 9 g Chlorkohlensäureäther und 450 g einprocentiges Natriumamalgam wurden während 36 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Reaktionsmasse vom Quecksilber abgegossen und mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der zurückbleibende Aethyläther der Thiotolensäure durch alkoholisches Kali verseift. Die freie  $\beta$ -Thiotolensäure,  $C_4H_2S(CH_3)CO_2H$ , krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, welche in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie ist mit der von Paal<sup>2)</sup> beschriebenen Säure wahrscheinlich identisch. Das Silbersalz,  $C_4H_2S(CH_3)CO_2Ag$ , fällt als käsiger Niederschlag aus. Das Calciumsalz,  $[C_4H_2S(CH_3)CO_2]_2Ca \cdot 3\frac{1}{4}H_2O(l)$ , krystallisirt in Blättchen. Durch Oxydation der  $\beta$ -Thiotolensäure mittelst Permanganat in alkalischer Lösung erhält man die  $\beta$ - $\beta$ -Thiophendicarbonsäure, welche zur weiteren Identificirung in ihr Silbersalz und den bei 49° schmelzenden Aethyläther übergeführt wurde. Die  $\gamma$ -Thiotolensäure,  $C_4H_2S(CH_3)CO_2H$ , wurde in analoger Weise wie die  $\beta$ -Säure aus  $\gamma$ -Jodthiotolen erhalten und besitzt ähnliche Eigenschaften wie die  $\beta$ -Säure, nur hat sie den Schmelzpunkt 144° und läßt sich durch Kaliumpermanganat nicht oxydiren. Sie ist identisch mit der von R. Demuth<sup>3)</sup> aus Acetothiënon erhaltenen Monocarbonsäure. Das Silbersalz,  $C_4H_2S(CH_3)CO_2Ag$ , ist ein käsiger,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 656. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1203. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1636.

an der Luft sich braun färbender Niederschlag. Das *Calciumsalz*,  $(C_4H_2SCH_3CO_2)_2Ca \cdot 3\frac{3}{4} (!)H_2O$ , und das *Baryumsalz*,  $(C_4H_2SCH_3CO_2)_2Ba \cdot 5H_2O$ , krystallisiren in Blättchen. Das *Chlorid*,  $C_4H_2S(CH_3)COCl$ , bildet eine farblose, bei 218 bis 220° siedende Flüssigkeit. Das *Amid*,  $C_4H_2S(CH_3)CONH_2$ , aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat dargestellt, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°.

H. Jaekel<sup>1)</sup> berichtete über *Thiophendisulfosäure* und die daraus dargestellte *Thiophendicarbonsäure*. Behufs Darstellung der ersteren Säure wurde thiophenmonosulfosaures Bleioxyd (80 g) mit rauchender Schwefelsäure (100 g) vermischt, sodann die Reaktionsmasse, sobald dieselbe anfängt, schweflige Säure abzugeben, in Wasser gegossen, die erhaltene Lösung mit Bleicarbonat gesättigt und aus der Lösung des Bleisalzes durch Umsatz mit Kaliumcarbonat das *Kaliumsalz*,  $C_4SH_2(SO_3K)_2 \cdot H_2O$ , erhalten. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, centimeterlangen Nadeln. In den Mutterlaugen des Salzes war nur thiophenmonosulfosaures Kali enthalten. Das *Natriumsalz*,  $C_4SH_2(SO_3Na)_2 \cdot 3H_2O$ , durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Natriumcarbonat erhalten, bildet in Wasser leicht lösliche, strahlig gruppirte Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $C_4SH_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , scheidet sich in Blättchen oder derben Prismen aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind. Zur Gewinnung der freien *Thiophendisulfosäure*,  $C_4SH_2(SO_3H)_2$ , wurde das Baryumsalz durch Schwefelsäure quantitativ zersetzt, die abfiltrirte Lösung mit Bleicarbonat gekocht und das klare Filtrat durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure bildet eine undeutlich krystallinische Masse, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. Das *Chlorid*,  $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$ , wird durch Zusammenreiben des Kaliumsalzes mit überschüssigem Phosphorchlorid unter Erwärmen und Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser erhalten und bildet weißse, seidenglänzende, eisblumenartig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 77,5°. Das *Thiophendisulfamid*,  $C_4SH_2(SO_2NH_2)_2$ , aus dem Chlorid und

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 184.

Ammoniumcarbonat gewonnen, krystallisirt in flachen, derben Prismen, welche in kaltem Wasser und Aether schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind und bei  $211,5^{\circ}$  schmelzen. Werden gleiche Theile entwässertes Kaliumsalz und scharf getrocknetes Kaliumcyanid zusammengerieben und je 10 g der Mischung erhitzt, so destillirt das rohe *Dicyanthiophen*,  $C_4SH_2(CN)_2$ , in Form eines mit Krystallen durchsetzten Oeles über. Das gereinigte Nitril stellt kleine, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt  $92$  bis  $92,5^{\circ}$  vor. Zur Darstellung der freien *Thiophendicarbonsäure*,  $C_4SH_2(CO_2H)_2$ , wurde das rohe Nitril mit alkoholischem Kali fünf Stunden lang gekocht und das Kaliumsalz durch Salzsäure zersetzt. Um die beigemengte Monocarbonsäure zu entfernen, wurde das Säuregemenge der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, sodann der trockene Destillationsrückstand im Luftstrome so lange auf  $150^{\circ}$  erhitzt, bis keine Monocarbonsäure mehr sublimirte. Die Thiophendicarbonsäure wird als ein undeutlich krystallinisches Pulver erhalten, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser und Aether etwas leichter löslich ist. Bei  $300^{\circ}$  schmilzt sie noch nicht, sublimirt aber theilweise. Sie ist identisch mit der Thiophendicarbonsäure von Bonz<sup>1)</sup> und Messinger<sup>2)</sup>. Der *Methyläther*,  $C_4SH_2(CO_2CH_3)_2$ , krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt  $145,5^{\circ}$ , der *Aethyläther*,  $C_4SH_2(CO_2C_2H_5)_2$ , aus Alkohol in langen, schönen Nadeln vom Schmelzpunkt  $46$  bis  $47^{\circ}$ . Das *Silbersalz*,  $C_6SH_2O_4Ag_2$ , wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat in weißen Flocken gewonnen. Das *Baryumsalz*,  $C_6SH_2O_4Ba.H_2O$ , durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich undeutlich krystallinisch ab und ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Das *Calciumsalz*,  $C_6SH_2O_4Ca.3H_2O$ , besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Baryumsalz.

C. Wehmer und B. Tollens<sup>3)</sup> haben gefunden, daß alle eigentlichen *Kohlehydrate* beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure *Lävulinsäure* liefern. Ebenso geben die *Glycoside*

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1878. — <sup>2)</sup> Dasselbst S. 1197. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 707.

Salicin, Amygdalin und Chondrin Glävulinsäure, dagegen Inosit, Isosaccharin, Phloroglucin, Santonin, Carmin, Gerbsäure, Piperinsäure, Casein, Fibrin und Nackenband keine sicher nachweisbaren Mengen derselben.

J. Bredt<sup>1)</sup> erhielt *Acetylglävulinsäure*,  $C_7H_{10}O_4$ , als Er Glävulinsäure mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden lang auf  $100^\circ$  im Rohre erwärmte, sodann die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirte und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirte. Die Säure krystallisirt in centimeterlangen, salpeterähnlichen Krystallen, welche bei  $78$  bis  $79^\circ$  schmelzen und bei  $140^\circ$  (15 mm Druck) sieden. Wird dagegen die Acetylverbindung unter gewöhnlichem Druck destillirt, so spaltet sie Essigsäure ab und es entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Angelikalacton*<sup>2)</sup>; durch eine Lösung von Natriumcarbonat wird die Acetylverbindung in der Kälte selbst nach mehrstündiger Einwirkung nicht verändert, erst beim Kochen tritt Verseifung ein. Auf Grund dieser Eigenschaft kann man die Acetylglävulinsäure als Hydroxylacton der

*Pseudoglävulinsäure*,  $CH_3-C(O)(OC_2H_5O)-CH_2-CH_2(CO)$ , auffassen.

Nach M. Conrad und M. Guthzeit<sup>3)</sup> wirkt *Monochlorglävulinsäureäther* auf *Natriummalonsäureäther* unter Bildung des mit dem *Acetyltricarbaldehydsäureäther* von Miehle<sup>4)</sup> isomeren *Esters*,  $CH_3CO-CH[CH(CO_2C_2H_5)_2]-CH_2-CO_2C_2H_5$ , ein. Durch Kochen des Esters (11 g) mit Barythydrat (25 g) und 400 ccm Wasser und Zersetzung des unlöslichen Baryumsalzes wird die freie  $\alpha$ -*Carboxyl- $\beta$ -acetylglutarsäure*,  $CH_3CO-CH[CH(CO_2H)_2]-CH_2-CO_2H$ , als krystallinische Masse vom Schmelzpunkt  $121$  bis  $124^\circ$  erhalten. Das neutrale *Ammoniumsalz* giebt mit Silbernitrat, Bleiacetat und Baryumchlorid Niederschläge. Das *Zinksalz* wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt; beim Eindampfen erstarrt seine Lösung zu einer durchsichtigen Masse. Beim Erhitzen auf  $160^\circ$  spaltet die Säure Kohlensäure ab und liefert die  $\beta$ -*Acetylglutarsäure*,  $CO_2H-CH_2-CH(CH_3CO)-CH_2-CO_2H$ , vom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 225. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1880. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 42. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1877, 688.

Schmelzpunkt  $109^{\circ}$ . Diese ist isomer mit der von Wislicenus und Limpach<sup>1)</sup> dargestellten Säure. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, flockige Fällung. Das *Baryumsalz* bildet warzenförmig gruppirte Krystalle; das *Silbersalz*,  $C_7H_8O_3Ag_2$ , löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich dann beim Erkalten krystallinisch ab.

V. Pawlow's<sup>2)</sup> Abhandlung: „*Ueber die Zusammensetzung und Molekulargröße der Tetrinsäure*“<sup>3)</sup> ist schon besprochen worden.

A. Denaro<sup>4)</sup> hat eine *Dichlorpyroschleimsäure* dargestellt, indem Er 50 g *Brenzschleimsäure-Aethyläther* (Siedepunkt  $208^{\circ}$ ) mit trockenem Chlorgas sättigte und das dickflüssige, ölige Reactionsproduct mit alkoholischem Kali im Verhältniß von 1 Mol. Aether auf etwas mehr als 3 Mol. KOH in der Weise behandelte, daß Er die alkoholische Lösung des Aethers tropfenweise in die kalte Kalihydratlösung zufließen ließ. Der Alkohol wurde sodann unter fortwährendem Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade verjagt und die wässrige Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich nach zwölf Stunden eine krystallinische Substanz (A) ausschied. Dieselbe konnte durch fractionirte Krystallisation aus Benzol in zwei Theile, einen weniger löslichen vom Schmelzpunkt  $134$  bis  $136^{\circ}$ , welcher aus einer Mischung von Brenzschleimsäure und eines Chlorproductes bestand, und einen bei  $167$  bis  $168^{\circ}$  schmelzenden Theil getrennt werden. Letzterer, die *Dichlorpyroschleimsäure*,  $C_4HCl_2O-CO_2H$ , bildet weiße Nadeln. Wird die Mutterlauge der Substanz (A) mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug verdampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, bestehend aus einer Mischung von Brenzschleimsäure und eines Chlorproductes. Das *Baryumsalz*,  $(C_3HCl_2O_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , bildet prismatische Krystalle, das *Calciumsalz*,  $[(C_3HCl_2O_3)_2Ca]_2 \cdot 7H_2O$ , krystallinische Schüppchen; beide Salze verlieren ihr Wasser bei  $110^{\circ}$ .

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 720. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 181 (Corresp.) — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1384. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 333.

H. B. Hill und R. C. Sängers<sup>1)</sup> haben jetzt in einer umfangreichen Abhandlung die Resultate Ihrer Untersuchungen über *Brombrenzschleimsäuren*<sup>2)</sup> zusammengestellt. Folgendes ist nachzutragen.  $\delta$ -*Monobrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 183 bis 184° ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol oder Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Eine bei 16,5° gesättigte wässrige Lösung enthält 0,22 Proc. an Säure. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_2BrO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , bildet perlmutterglänzende, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen; es löst sich in Wasser von 16° zu 3,36 Proc.<sup>3)</sup> auf. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_2BrO_3)_2Ca \cdot 3H_2O$ , krystallisirt in kleinen, kugelförmig vereinigten Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und löst sich zu 1,06 Proc. bei 18°. Das *Silbersalz*,  $C_5H_2BrO_3Ag$ , erhält man in concentrisch gruppirten, schwer löslichen Täfelchen. Das *Natriumsalz*,  $C_5H_2BrO_3Na$ , scheidet sich in kleinen Nadeln, das *Kaliumsalz*,  $C_5H_2BrO_3K$ , in Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind, aus. Der *Aethyläther*,  $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$ , durch Erwärmung eines Gemenges von 4 Thln. Säure mit 4 Thln. absoluten Alkohols und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten, bildet ein bei 235° (767 mm Druck) resp. bei 133 bis 134° (31 mm) siedendes Oel, welches beim Abkühlen zu farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 17° erstarrt und das spec. Gewicht 1,528 bei 20° hat. Das *Amid*,  $C_5H_2BrO_2(NH_2)$ , aus dem Aether und concentrirtem wässrigem Ammoniak erhalten, krystallisirt in glänzenden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die  $\delta$ -Säure nimmt trockenen Bromdampf auf und verwandelt sich in  $\delta$ -*Monobrombrenzschleimsäuretetraabromid*,  $C_5H_3BrO_3 \cdot Br_4$ , feine, weisse Nadeln, welche sich ohne zu schmelzen bei 173° zersetzen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und durch Wasser zersetzt werden. Durch

1) Ann. Chem. 232, 42. — 2) JB. f. 1883, 1091; f. 1884, 1147. —

3) Sämmtliche Löslichkeitsbestimmungen sind auf wasserfreie Substanz berechnet.

Salpetersäure (1 : 4) wird die  $\delta$ -Säure bei 30 bis 35° zu Maleinsäure, bei höherer Temperatur zu Fumarsäure oxydirt. Es werden von den Säuren ungefähr 60 Proc. des aus der Gleichung  $C_5H_3BrO_3 + 2O + H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HBr$  berechneten Gewichtes erhalten. — Die  $\beta$ -Monobrombrenzschleimsäure vom Schmelzpunkt 128 bis 129° wird durch Digeriren einer Auflösung von Dibrombrenzschleimsäure (2 Thln.) in wässerigem Ammoniak (4 Tble. concentrirtes Ammoniak und 14 Thle. Wasser) mit Zinkstaub (1 Thl.) erhalten. Wasser von 20° löst 1,24 Proc. der Säure auf. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_2BrO_3)_2Ba \cdot H_2O$ , bildet in heißem Wasser leicht lösliche Blättchen. Eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 2,11 Proc. Salz. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_2BrO_3)_2Ca \cdot 3H_2O$ , concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich zu 1,73 Proc. Das *Silbersalz*,  $C_5H_2BrO_3Ag$ , ist ein krystallinischer Niederschlag. Das *Natriumsalz*,  $C_5H_2BrO_3Na$ , scheidet sich in kugelförmigen Aggregaten, das *Kaliumsalz*,  $C_5H_2BrO_3K$ , in Täfelchen aus. Der *Aethyläther*,  $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$ , krystallisirt in durchsichtigen, concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 28°, siedet bei 235 bis 236° (768 mm Druck) und liefert mit concentrirtem Ammoniak das *Amid*,  $C_5H_2BrO_2(NH_2)$ , in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In wässriger Lösung wird die  $\beta$ -Säure von Brom (3 Mol.) leicht angegriffen und giebt *Mucobromsäure*; von Salpetersäure (1 : 5) wird sie zu *Monobromfumarsäure* oxydirt. — Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Brenzschleimsäureäthyläther bildet sich kein Dibromid, sondern neben der  $\delta$ -Monobrom- die beiden *Dibrombrenzschleimsäuren*. Alkoholisches Natron zersetzt das *Brenzschleimsäuretetraubromid* unter Bildung der Natriumsalze der beiden Dibrombrenzschleimsäuren; in der alkoholischen Mutterlauge findet sich neben viel  $\delta$ -Monobrombrenzschleimsäure ein mit Wasserdämpfen überdestillirendes Oel, welches fractionirt in dem bei 59 bis 69° (17 mm Druck) siedenden Antheil zwei isomere *Dibromfurfurane*, in dem höher siedenden Antheil (94 bis 99°) einen festen, in flachen Nadeln krystallisirenden



*Körper*,  $C_4H_3BrO_2$ , vom Schmelzpunkt  $77^\circ$  und wahrscheinlich *Tribromfurfuran* enthält. — Die  $\beta$ - $\delta$ -Dibrombrenzschleimsäure vom Schmelzpunkt  $168^\circ$  löst sich zu 0,28 Proc. in Wasser von  $20^\circ$ . Das *Baryumsalz*,  $(C_5HBr_2O_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , scheidet sich in fein verzweigten Nadeln aus, und löst sich zu 0,1 Proc. in Wasser von  $16^\circ$ . Das *Calciumsalz*,  $(C_5HBr_2O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$ , krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen, löslich zu 0,3 Proc. bei  $17^\circ$ . Das *Silbersalz*,  $C_5HBr_2O_3Ag$ , fällt in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Das *Natriumsalz*,  $C_5HBr_2O_3Na \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in kurzen Nadeln, das *Kaliumsalz*,  $C_5HBr_2O_3K$ , in langen, concentrisch gruppirten Nadeln. Beide Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich. Der *Aethyläther*,  $C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$ , schieft aus Weingeist in flachen, büschelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt  $57$  bis  $58^\circ$  an; er siedet unter Zersetzung bei  $271$  bis  $272^\circ$  (765 mm Druck) und ist in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn, siedendem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Das *Amid*,  $C_5HBr_2O_2(NH_2)_2$ , krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $175$  bis  $176^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, Aether, Chloroform und siedendem Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. —  $\beta$ - $\delta$ -Dibrompyromucylbromid,  $C_5HBr_2O_2Br$ , wird bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Brenzschleimsäure erhalten. Nach wiederholter fractionirter Destillation des Reactionsproductes geht die Verbindung bei  $153$  bis  $155^\circ$  (24 mm Druck) über und krystallisirt in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt  $45$  bis  $46^\circ$ , welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. —  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure vom Schmelzpunkt  $191$  bis  $192^\circ$ . Die Löslichkeit der Säure in Wasser von  $20^\circ$  beträgt 0,21 Proc. Ihr *Baryumsalz*,  $(C_5HBr_2O_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , bildet flache, concentrisch gruppirte Nadeln und löst sich zu 0,36 Proc. bei  $20^\circ$ . Das *Calciumsalz*,  $(C_5HBr_2O_3)_2Ca \cdot 5H_2O$ , krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln und ist bei  $20^\circ$  zu 0,16 Proc. löslich. Das *Natriumsalz*,  $C_5HBr_2O_3Na \cdot 2H_2O$ , feine, seidenglänzende Nadeln, und das *Kaliumsalz*,  $C_5HBr_2O_3K$ , flache Prismen, sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Silbersalz*,  $C_5HBr_2O_3Ag$ ,

fällt in kleinen, büschelförmigen Nadeln aus. Der *Aethyläther*,  $C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$ , krystallisirt in feinen, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und heissem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Das *Amid*,  $C_5HBr_2O_3(NH_2)$ , bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Chloroform und Benzol, spurenweise in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf die  $\beta$ - $\gamma$ -Säure wurde ausser *Tetrabromfurfuran* noch *Dibrommaleinsäurealdehyd*,  $C_4H_2Br_2O_2$ , gewonnen, welcher in langen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 89 bis 90° krystallisirt, in kaltem Wasser und Ligroïn sich schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löst und durch Oxydation in Mucobromsäure übergeht. — Bei der Darstellung der *Tribrombrenzschleimsäure* aus dem  $\delta$ -Monobrombrenzschleimsäuretetraabromid tritt *Tribromfurfuran* auf:  $C_5H_3Br_3O_3 = C_4HBr_3O + CO_2 + 2HBr$ . Die Löslichkeitsbestimmung der Tribrombrenzschleimsäure ergab 0,072 Proc. in Wasser von 19°. Ihr *Baryumsalz*,  $(C_5Br_3O_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , bildet feine, dendritische Nadeln, welche zu 0,19 Proc. bei 20° löslich sind; das *Calciumsalz*,  $(C_5Br_3O_3)_2Ca \cdot 4H_2O$ , büschelförmig verzweigte Nadeln mit einer Löslichkeit von 0,57 Proc. bei 20°. Das *Silbersalz*,  $C_5Br_3O_3Ag$ , ist ein krystallinischer, kaum löslicher Niederschlag. Das *Natriumsalz*,  $C_5Br_3O_3Na \cdot H_2O$ , krystallisirt in feinen, wolligen Nadeln, das *Kaliumsalz*,  $C_5Br_3O_3K \cdot H_2O$ , in kugelförmig gruppirten Nadeln. Der *Aethyläther*,  $C_5Br_2O_3(C_2H_5)$ , bildet rechtwinkelige, bei 104° schmelzende Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroïn und heissem Alkohol lösen. Das *Amid*,  $C_5Br_3O_3(NH_2)$ , stellt feine, bei 222 bis 223° schmelzende Nadeln vor; es löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in Aether, Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> hat weitere Beweise für die Constitution der *Trimethylen dicarbonsäure* (1,1) beigebracht<sup>2)</sup>. Die Einwirkung

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1049. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1084; f. 1885, 1391.

von Benzylchlorid und Natriumäthylat auf Trimethyldicarbonsäureäther wurde auch nach der von Fittig und Marburg<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Methode vorgenommen und hierbei gefunden, daß kein Benzylvinylmalonsäureäther entsteht. Es ist also gleichgültig, ob man zum Dicarbonsäureäther zuerst Benzylchlorid und dann Natriumäthylat oder zum Natriumäthylat den Dicarbonsäureäther und dann Benzylchlorid zusetzt. Ferner hatte auch Franchimont<sup>2)</sup> gefunden, daß die Trimethylen- und Tetramethyldicarbonsäuren sich wie disubstituierte Malonsäuren verhalten, nämlich bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Kohlensäure entwickeln. Auch die physikalische Untersuchung ihres *Diäthyläthers* (von J. H. Gladstone) zeigt, daß die Trimethyldicarbonsäure kaum eine Vinylmalonsäure sein kann, sondern eine gesättigte Säure ist. Spec. Gewicht = 1,0708<sup>3)</sup>. Lichtbrechungsvermögen für  $A = 1,4351$ , für  $D = 1,4399$  und für  $H = 1,4554$ . Spec. Refraction für  $A = 0,4063$ ; spec. Dispersion für  $A = 0,019$ . Brechungsäquivalent  $A = 75,57$ <sup>4)</sup>. Für die gewöhnliche Temperatur ist das spec. Gewicht des Trimethyldicarbonsäureäthers  $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 1,06455$ , die magnetische Rotation: Spec. Rotation = 0,9434; Mol.-Rotation = 9,166<sup>5)</sup>.

P. van Romburgh<sup>6)</sup> stellte die *Methylisopropylelessigsäure*,  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{--CO}_2\text{H}$ , dar. Der dazu nöthige Methylacetessigester wurde als Flüssigkeit vom Siedepunkt 184 bis 185° und spec. Gewicht 1,001 bei 15° erhalten. Isopropyljodid wirkt auf Natriummethylacetessigester fast gar nicht ein, wohl aber gelingt es, den Methylisopropylacetessigester zu erhalten, wenn man erst Isopropyljodid und dann Methyljodid in geeigneter Weise auf Acetessigester reagiren läßt. Durch Verseifung dieses *Methylisopropylacetessigäthers*, welcher eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 208 bis 210° und vom spec. Gewicht 0,971 bei 17° bildet,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1894. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1317. — <sup>3)</sup> Die Messungen geschahen bei 7°. — <sup>4)</sup> Das berechnete Brechungsäquivalent eines gesättigten Körpers von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  ist 75,6. — <sup>5)</sup> Die berechnete Mol.-Rotation einer gesättigten Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  wäre 8,84. — <sup>6)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 228.

1370 Methylisopropylmalonsäure. — Allylmalonsäure, Krystallform.

mit starker Kalilauge wird die freie *Säure* als eine bei 189 bis 191° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,928 bei 15° gewonnen. Ihr *Silbersalz* und *Calciumsalz* bilden Nadeln. Das *Methylisopropylacetamid*,  $C_6H_{11}NO$ , entsteht beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 230° und bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 129°, welche in Wasser, Alkohol, Aether und kochendem Benzol löslich sind und sehr leicht sublimiren. *Methylisopropylaceton*,  $CH_3-CO-CH(CH_3)(C_3H_7)$ , welches bei der Verseifung des Methylisopropylacetessigesters als Nebenproduct gleichzeitig entsteht, siedet bei 135 bis 136° und hat das spec. Gewicht 0,815 bei 20°; es verbindet sich weder mit Natriumdisulfit noch mit Phenylhydrazin und riecht stark nach Menthol. Die Methylisopropyl-essigsäure wurde auch noch aus der Methylisopropylmalonsäure erhalten. Durch Methylierung des Isopropylmalonsäureäthers (Siedepunkt 213 bis 215° bei 755 mm Druck) wird *Methylisopropylmalonsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 221° bei 753 mm Druck und spec. Gewicht 0,99 bei 15°) gewonnen, welcher bei der Verseifung *Methylisopropylmalonsäure* in compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 124° liefert. Ihr *Calciumsalz* ist kaum löslich in heissem Wasser. Das *Silbersalz* bildet einen weissen Niederschlag. Erhitzt man die Säure, so destillirt bei 200° *Methylisopropylessigsäure* über.

Die *Allylmalonsäure* krystallisirt nach Th. Liweh<sup>1)</sup> monosymmetrisch.  $a : b : c = 1,3506 : 1 : 0,6673$ . Winkel:  $\beta = 46^\circ 20'$ . Formen:  $b = \infty P (010)$ ,  $m = \infty P (110)$ ,  $g = P \infty (011)$ . Eine positive Pyramide  $o$  tritt stets hemiëdrisch auf. Winkel:  $(010) : (01\bar{1}) = 64^\circ 14'$ ;  $(110) : (0\bar{1}1) = 81^\circ 54'$ ;  $(010) : (110) = 45^\circ 40'$ .

C. A. Bischoff und C. Rach<sup>2)</sup> haben jetzt Ihre Untersuchungen über *Hydropyrocinchonsäure* (sym. *Dimethylbernsteinsäure*<sup>3)</sup>) ausführlicher mitgetheilt. Zur Methylierung des Propenyltricarbonsäureesters wurde zu einer Lösung von 5,4 g Natrium in 100 g Alkohol 61 g des Esters und 33,3 g Jodmethyl unter Abkühlung zufließen gelassen und das Reaktionsgemisch dann

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 154. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 54. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1401.

einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der erhaltene  $\alpha$ - $\beta$ -*Dimethyläthenyltricarbonsäureäther*,  $C_{13}H_{22}O_6$ , siedet bei 268 bis 271° und hat das spec. Gewicht 1,0745 bei 15°. Durch Verseifung des Esters mit Kalilauge (1 : 2) unter Zusatz von Alkohol wurde die  $\alpha$ - $\beta$ -*Dimethyläthenyltricarbonsäure*,  $C_7H_{10}O_6$ , in weissen Krystallkrusten erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt zwischen 156 und 158°. Das *Baryumsalz*,  $(C_7H_7O_6)_2Ba_3$ , ist ein weisser, amorpher, schwer löslicher Niederschlag; das *Calciumsalz*,  $(C_7H_7O_6)_2Ca_3$ , ist weiss, feinpulverig und in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird die Säure so lange auf 160° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann der Rückstand in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet, so hinterbleiben glänzende, vierseitige Täfelchen des *Dimethylbernsteinsäureanhydrids*,  $C_6H_8O_3$  <sup>1)</sup>, vom Schmelzpunkt 87°. Das Anhydrid löst sich in heissem Wasser auf und aus der Lösung krystallisirt die *Dimethylbernsteinsäure*,  $C_6H_{10}O_4$ , heraus. Ihr *Calciumsalz*,  $C_6H_8O_4Ca \cdot 2H_2O$ , erscheint in Prismen; das *Silbersalz*,  $C_6H_8O_4Ag_2$ , ist ein weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag. Die Angaben von von Hardmuth <sup>2)</sup> über diese Säure sind, als auf nicht genügend gereinigtes Material bezüglich, unzuverlässig. Die Synthese der Dimethylbernsteinsäure aus Acetessigester wurde wiederholt und ergab dieselbe Säure wie aus dem Malonsäureester. Zur Darstellung der Dimethylbernsteinsäure aus *Dimethylacetylentetracarbonsäureäther*,  $C_{16}H_{26}O_8$ , einem farblosen Oel vom spec. Gewicht 1,114 bei 15° und Siedepunkt 245 bis 254° bei 170 mm Druck, wurde der Ester mit Kalilauge verseift und die erhaltene Säure längere Zeit auf 170° erhitzt. Durch Lösen des Rückstandes, des Dimethylbernsteinsäureanhydrids in heissem Wasser und Verdunsten der Lösung ist die Dimethylbernsteinsäure zu gewinnen. Wird die Methylierung des Acetylentetracarbonsäureesters in alkoholischer Lösung statt in ätherischer vorgenommen und das erhaltene Reactionsproduct, ein Oel, verseift, so erhält man nur *Monomethylbernsteinsäure*,  $C_5H_8O_4$ , vom Schmelzpunkt 112°, welche *Brenzweinsäureanhydrid*

<sup>1)</sup> Vgl. diesen JB. S. 1889. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 726.

lieferte. Die *Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureäthers*,  $C_{14}H_{20}Na_2O_8$ , wird auf Zusatz von Natriumäthylat zu einer durch Eis und Kochsalz gekühlten alkoholischen Lösung des Esters als feiner, pulveriger Niederschlag erhalten. Erhitzt man diese Verbindung mit Jodmethyl auf 150 bis 170° mehrere Stunden hindurch, so entsteht Dimethylacetylentetracarbonsäureester, welcher durch Verseifung und darauf folgende Destillation des Productes Dimethylbernsteinsäure lieferte. Die beiden anderen Synthesen der Dimethylbernsteinsäure, in der Einwirkung von Jod oder von Chlormethylmalonsäureester auf Methylnatriummalonsäureester bestehend, führen zwar zur Bildung der Säure, eignen sich aber nicht zur Darstellung größerer Mengen.

Th. Liweh<sup>1)</sup> führte die krystallographische Untersuchung der *asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure*,  $(CH_3)_2=C(CO_2H)-CH_2-CO_2H$ , aus. Das System ist asymmetrisch.  $a : b : c = 2,0294 : 1 : 1,909$ . Winkel:  $\alpha = 118^\circ 36'$ ;  $\beta = 95^\circ 16'$ ;  $\gamma = 101^\circ 0'$ .

Beobachtete Formen:  $c = 0P(001)$ ,  $r = {}_1\bar{P}_1(\bar{1}01)$ ,  $o = \frac{1}{5}P_1(11\bar{5})$ .

$a = \infty P\infty(100)$ ,  $b = \infty \check{P}\infty(010)$ ,  $q = {}^1\check{P}_1\infty(01\bar{1})$ . Die Fundamentalwinkel waren:  $(001) : (010) = 59^\circ 29'$ ;  $(001) : (100) = 77^\circ 42'$ ;  $(100) : (010) = 74^\circ 24'$ ;  $(001) : (0\bar{1}1) = 69^\circ 37'$ ;  $(001) : (\bar{1}01) = 30^\circ 0'$ .

C. Soret<sup>1)</sup> hat einige Derivate der *asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure* krystallographisch untersucht. Das *saure Natrium Salz*,  $[C_6H_9O_4Na]_2 \cdot 7H_2O$ , krystallisiert monoklin.  $a : b : c = 1,8365 : 1 : 4,180$ . Winkel  $zx = 90^\circ 43'$ . Flächen:  $(001)$ , sehr entwickelt,  $(100)$ ,  $(101)$ ,  $(\bar{1}01)$ ,  $(110)$ ,  $(\bar{4}47)$ . Winkel:  $(001) : (100) = 89^\circ 17'$ ;  $(001) : (\bar{1}01) = 66^\circ 53'$ ;  $(110) : (\bar{1}10) = 57^\circ 8'$ . Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. Die Spaltbarkeit ist parallel  $(001)$ . — Das *Imid*,  $C_9H_9NO_2$ , zeigt monoklines System.  $a : b : c = 2,0683 : 1 : 3,2664$ .  $zx = 92^\circ 6'$ . Zwei Krystallformen wurden beobachtet; die eine in hexagonalen Blättchen mit  $(100)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(101)$ ; die andere erscheint in langen Krystallen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 151. — <sup>2)</sup> Arch. ph. nat. [3] 16, 465.

mit den Flächen (001), ( $\bar{1}01$ ), (647). Winkel: (001) : (100) =  $87^\circ 54'$ ; (001) : ( $\bar{1}11$ ) =  $75^\circ 26'$ ; ( $\bar{1}11$ ) : ( $\bar{1}00$ ) =  $65^\circ 41'$ . Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Spaltbarkeit nach (001). — Das *Baryumsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure besitzt monoklines System.  $a:b:c = 1,60:1:1,7090$ .  $\alpha x = 97^\circ 26'$ . Flächen: (001), (111), ( $\bar{1}11$ ), (100). Winkel: (001) : (111) =  $60^\circ 20'$ ; (001) : ( $\bar{1}11$ ) =  $66^\circ 40'$ ; (111) : ( $\bar{1}11$ ) =  $56^\circ 55'$ .

*Saures methylvinaconsaures Silberoxyd* krystallisirt nach G. Linck<sup>1)</sup> monosymmetrisch.  $a:b:c = 1,023:1:1,0754$ . Winkel:  $\beta = 79^\circ 36'$ . Beobachtete Formen:  $m = \infty P$  (110), vorherrschend,  $n = \infty P_2$  (120),  $q = P\infty$  (011). Winkel:  $m:m = 89^\circ 40'$ ;  $m:q = 58^\circ 5'$ ;  $q:q = 74^\circ 2'$ . Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach  $OP$  (001).

W. H. Perkin jun.<sup>2)</sup> machte eine Mittheilung über *Tetramethyldicarbonsäure* (1,2). Bei der Darstellung der Trimethyldicarbonsäure<sup>3)</sup> bildet sich stets eine kleine Menge von *Butan- $\omega_2$ - $\omega_2$ -tetracarbonsäureäther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , nach der Gleichung  $2\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{CH}_2)_2\text{Br}_2 = 2\text{NaBr} + (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Zur Isolirung des Aethers wird das Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch ölige Tropfen übergehen, sodann der Rückstand mit Aether extrahirt und das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Der Aether ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt  $275$  bis  $280^\circ$  (225 mm Druck). Aus 300 g Malonsäureäther wurden nur 10 g des oben genannten Aethers gewonnen. Die freie *Butan- $\omega_2$ - $\omega_2$ -tetracarbonsäure* wird durch Verseifung ihres Aethers mit alkoholischem Kali, Fällen der Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff als farbloser, allmählich krystallinisch werdender Syrup, welcher in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, gewonnen. Die Analyse des *Silbersalzes*,

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 446. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2038. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1080.



$C_8H_8O_8Ag_4$ , stimmt mit der Formel überein. Erhitzt man die Säure auf  $200^\circ$ , so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure (2 Mol.) *Adipinsäure* (Schmelzpunkt  $146$  bis  $148^\circ$ ). Vermischt man die ätherische Lösung des Butantetracarbonsäureäthers (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.), so scheidet sich die *Dinatriumverbindung*  $C_{16}H_{24}Na_2O_8$  des Aethers in farblosen Flocken aus. Läßt man dann zu diesem Gemenge Brom (1 Mol.) tropfenweise unter Abkühlung zufließen, versetzt mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet, so hinterbleibt *Tetramethylen-tetracarbonsäure - Äthyläther*:  $(CO_2C_2H_5)_2 = CNa - (CH_2)_2 - CNa = (CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2NaBr + (CO_2C_2H_5)_2 = \overline{C - (CH_2)_2 - C} = (CO_2C_2H_5)_2$ . Zur Gewinnung der freien *Tetramethylen-tetracarbonsäure*,  $C_8H_8O_8$ , verseift man den Äther mit alkoholischem Kali, führt das Kaliumsalz in das Bleisalz über und zersetzt letzteres durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche bei  $145$  bis  $150^\circ$  schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin löst. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und *Tetramethylen-dicarbonsäure*,  $(1,2)C_6H_8O_4$ . Zur Darstellung der letzteren erhitzt man eine mäßig concentrirte Lösung der Tetracarbonsäure im Rohr zwei Tage lang auf  $180$  bis  $200^\circ$ , dampft den Rohrinhalt ein und ätherificirt den Rückstand. Der erhaltene *Tetramethylen-dicarbonsäureäther*, eine farblose, bei  $238$  bis  $242^\circ$  siedende Flüssigkeit, liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali die freie Säure. Letztere krystallisirt aus Wasser in farblosen, federähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt  $130^\circ$  und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Tetracarbonsäure. Das *Silbersalz*,  $C_6H_8O_4Ag_2$ , ist ein schwer löslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* scheidet sich in gut ausgebildeten, sechseitigen, durchsichtigen Tafeln aus, welche in kaltem und heißem Wasser schwer löslich sind. Erhitzt man die Säure auf  $300^\circ$ , so geht sie in ihr *Anhydrid*,  $C_6H_6O_3$ , über. Dasselbe schmilzt bei  $76$  bis  $78^\circ$  und ist in Äther und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird es mit Resorcin auf  $250^\circ$  erhitzt, so erhält man eine Schmelze, welche, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, die Fluoresceinreaction zeigt.

W. P. Bradley<sup>1)</sup> hat die *Thiënylglyoxylsäure* und deren *Derivate* einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Säure wurde nach der von Biedermann angegebenen Methode aus *Acetothiënon* dargestellt. Letzteres wird erhalten, indem man eine Mischung von 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70 bis 80 g Petroleumäther langsam in 100 bis 150 g Petroleumäther, welcher 50 g Aluminiumchlorid suspendirt enthält, einfließen läßt. Die Ausbeute an Acetothiënon kommt der theoretischen fast gleich. Die bei der Oxydation des Acetothiënon's erhaltenen  $\beta$ -Thiophen- und Thiënylglyoxylsäure wurden durch partielle Sättigung mit Soda von einander getrennt<sup>2)</sup>. Die zwischen Fliesspapier abgepresste neue Säure schmilzt bei 58 bis 59°. Beim Stehen über Schwefelsäure nimmt sie 1 Mol. Wasser auf und hat dann den constanten Schmelzpunkt 91,5°. Ihr *Calciumsalz*,  $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Ca \cdot 2H_2O$ , bildet sehr dünne Nadeln, welche an der Luft ihr Wasser verlieren. Das *Baryumsalz*,  $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Ba \cdot H_2O$ , krystallisirt ebenfalls in sehr feinen, leicht löslichen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Das *Kupfersalz*,  $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Cu \cdot 2H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in ziemlich leicht löslichen grüngelben Prismen. Das *Zinksalz*,  $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O$ , bildet grofse, schwach gelbliche Prismen, das *Silbersalz*,  $C_4H_3S-CO-CO_2Ag \cdot H_2O$ , einen weifsen, amorphen, am Lichte sich bräunenden Niederschlag. Wahrscheinlich ist das im Silbersalze und der freien Säure enthaltene Wasser nicht Krystall-, sondern Hydratwasser. Der *Methyläther*,  $(C_4H_3S)CO-CO_2CH_3$ , schmilzt bei 28,5°; der *Aethyläther*,  $(C_4H_3S)CO-CO_2C_2H_5$ , bildet ein wohlriechendes Oel, welches bei  $-20^\circ$  noch nicht erstarrt und bei 264 bis 265° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Thiënylglyoxylsäure wurde  $\beta$ -*Thiophensäurechlorid* erhalten; ihr *Amid*,  $(C_4H_3S)CO-CONH_2$ , läfst sich jedoch leicht aus einem Ester und concentrirtem wässerigem Ammoniak gewinnen. Es bildet schneeweiße Nadeln, welche bei 88° schmelzen und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2115. — <sup>2)</sup> Thiënylglyoxylsäure fällt zuerst aus.

1376 Thiënylisonitroso- und -amidoëssigsäure aus Thiënylglyoxylsäure.

leicht löslich sind. *Thiënylglyoxylsäurephenylhydrazid*,  $(C_4H_3S)C(C_6H_5N_2H)CO_2H$ , scheidet sich beim Zusatz der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins zur wässerigen Säurelösung in gelben Nadelchen aus, welche bei 164 bis 165° unter Kohlensäureabgabe schmelzen. *Thiënylisonitrosoëssigsäure* wird erhalten, wenn man eine 10procentige wässerige Auflösung von Thiënylglyoxylsäure mit einer wässerigen Lösung von 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins versetzt. Sie schmilzt bei 137° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salpetersäure roth wird und giebt mit Phenol und Schwefelsäure eine grüne Färbung, die bald in das tiefste Blau übergeht. Mit Eisenchlorid giebt das Ammonsalz eine Rothfärbung. Das *Silbersalz*,  $(C_4H_3S)C(NO_2H)CO_2Ag$ , ist ein weißer, amorpher Niederschlag. Das *Baryumsalz*,  $\{(C_4H_3S)C(NO_2H)CO_2\}_2Ba \cdot 3H_2O$ , bildet sehr feine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Der *Methyläther*,  $(C_4H_3S)C(NO_2H)CO_2CH_3$ , aus Säure und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°, der *Aethyläther*,  $(C_4H_3S)C(NO_2H)CO_2C_2H_5$ , in bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln. Die normalen Ester sind befähigt, ein zweites Alkoholradical unter Bildung von disubstituirtten Estern aufzunehmen. *Thiënylamidoëssigsäure*,  $(C_4H_3S)C(NH_2)CO_2H$ , wird durch Reduction der Isonitrosoessigsäure mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Das *salzsaure Salz*,  $(C_4H_3S)C(NH_2 \cdot HCl)CO_2H$ , scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen ab. Die freie Säure wird durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat in Blättchen oder Körnchen gewonnen. Sie schmilzt bei 235 bis 240° unter Zersetzung. Das *Kupfersalz*,  $\{(C_4H_3S)C(NH_2)CO_2\}_2Cu \cdot H_2O$ , bildet kleine, hellblaue Kryställchen.

J. Block und B. Tollens<sup>1)</sup> haben die Untersuchung über die *Methylhydroxyglutarsäure*<sup>2)</sup> und die ihr entsprechende *Lactonsäure*,  $C_6H_8O_4$ , fortgesetzt, sowie gefunden, daß letztere Säure im

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 706. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1409.

Vacuum bei 200° als dickes, bald krystallisirendes Oel destillirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in Lävulinsäure zurückverwandelt. Das aus Cyanwasserstoff und Lävulinsäure entstehende *Cyanvalerolacton*,  $C_6H_7NO_2$ , bildet bei 32° schmelzende Krystalle.

Nach Th. Liweh <sup>1)</sup> krystallisirt die  $\alpha$ -Methylcarbobytyrolactonsäure,  $CH_2(O) - CH_2 - C(CH_3, CO_2H)(CO)$ , monosymmetrisch.  $a : b : c = 1,7354 : 1 : 1,1688$ . Winkel:  $\beta = 87^\circ 8'$ . Formen:  $q = \infty P(011)$ ,  $m = \infty P(110)$ . Winkel:  $(110) : (1\bar{1}0) = 120^\circ 3'$ ;  $(011) : (01\bar{1}) = 81^\circ 10'$ ;  $(011) : (110) = 48^\circ 5'$ .

S. Przybytek <sup>2)</sup> machte Mittheilung über die *Dioxyadipinsäure* <sup>3)</sup>. Zur Darstellung derselben wurde das bei 125 bis 126° schmelzende *Erythritdichlorhydrin* (1 Mol.) mit Cyankalium (etwas über 2 Mol.) und der fünffachen Gewichtsmenge 80procentigen Alkohols im Rohre vier bis sechs Tage lang auf 100° erwärmt, das Reactionsproduct mit Alkohol behandelt, vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und während fünf bis sieben Tage mit Aetzkali gekocht. Das aus dem Kaliumsalze durch Ansäuern mit Essigsäure und fractionirtes Fällen mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und so die Dioxyadipinsäure gewonnen. Die Säure, welche nicht vollständig zum Erstarren gebracht werden konnte, besitzt einen angenehm sauren Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Auftreten des Geruches von gebranntem Zucker. Das saure Kaliumsalz,  $C_6H_9O_6K$ , entsteht durch Sättigung der Säurelösung mit Kaliumcarbonat und scheidet sich als Oel aus, das beim Stehen unter Alkohol in feinen, an der Luft zerfließlichen Nadeln krystallisirt. Das Cadmiumsalz,  $C_6H_8O_6Cd \cdot 4H_2O$ , aus dem Kaliumsalze mittelst Cadmiumacetat gefällt, bildet ein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Das analog erhaltene Bleisalz,  $C_6H_8O_6Pb \cdot 2H_2O$ , ist ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Das Baryumsalz,  $C_6H_8O_6Ba \cdot 2H_2O$ , und das Calciumsalz sind leicht löslich. Die *Dioxyadipinsäure*, welcher die Formel

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 151. — <sup>2)</sup> Ber. (Ausg.) 1886, 873. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 936.  
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1886.

$\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  zugeschrieben wird, geht beim Erwärmen mit Wasser in eine *isomere* Säure über, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist. Der Einwirkung von *Penicillium glaucum* nach den Angaben von Lewkowitsch<sup>1)</sup> ausgesetzt, blieb die Säure unverändert.

H. Hecht<sup>2)</sup> berichtete über die Einwirkung von *Monaminen* auf *Citronensäure*. Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Citronensäuremethyläthers in absolutem Alkohol mit einer möglichst starken Methylaminlösung und läßt über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen weiße Prismen des *Citrotrimethylamids*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{NHCH}_3)_3$ , aus. Es schmilzt bei  $124^\circ$ , löst sich leicht in kaltem Wasser und wird durch Alkalien und Salzsäure auch in der Hitze nicht merkbar verändert.  *$\beta$ -Citrodinaphtylamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{NHC}_{10}\text{H}_7, \text{NC}_{10}\text{H}_7)$ , wird durch Erhitzen einer Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und  *$\beta$ -Naphtylamin* (3 Mol.) während mehrerer Stunden auf  $140$  bis  $150^\circ$  und Umkrystallisiren der zähen braunen Masse aus Eisessig in weißen sechsseitigen Blättchen erhalten. Es schmilzt bei  $233^\circ$  und ist nicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwer in Alkohol.  *$\beta$ -Citrotrinaphtylamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_3$ , entsteht, wenn man das Diamin mit noch 1 Mol. Naphtylamin auf  $150$  bis  $170^\circ$  erhitzt. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in mikroskopischen, prismatischen Krystallen, welche bei  $215^\circ$  schmelzen und nicht in Wasser, leicht löslich jedoch in Alkohol sind. Es wird weder von Alkalien, noch von Säuren angegriffen.  *$\beta$ -Citrodinaphtylaminsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{OH})(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$ , erhält man aus dem Dinaphtylamid durch sechsständiges Erhitzen mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak auf  $170^\circ$ . Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte  $172^\circ$  und löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wasser. Ihr *Silbersalz*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$ , hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert. Das einbasische *citronensaure Naphtylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ , scheidet sich beim Vermischen heißer concentrirter Lösungen von Citronensäure (1 Mol.) und Naphtylamin (1 Mol.) in absolutem Al-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1152. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2614.

kohol in rosa gefärbten Warzen ab, welche bei  $89^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Wasser leicht, in Benzol schwer löslich sind.  $\alpha$ -Citrodinaphtylamid,  $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$ , bildet sich stets beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und Naphtylamin bei  $140$  bis  $150^{\circ}$ . Es krystallisirt aus Benzol in sechseckigen Blättchen vom Schmelzpunkte  $194^{\circ}$  und ist in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol und Eisessig leicht, in Salzsäure nicht löslich.  $\alpha$ -Citrotrinaphtylamid,  $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$ , wird wie das  $\beta$ -Amid dargestellt. Es zeigt eine mikroskopisch-krystallinische Structur von rhombischen Prismen, schmilzt bei  $129^{\circ}$  und wird durch Säuren oder Alkalien nicht verändert.  $\alpha$ -Citrodinaphtylaminsäure,  $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$ , bildet sich wie die  $\beta$ -Verbindung und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkte  $149^{\circ}$ . Das Silbersalz,  $C_{26}H_{21}N_2O_5Ag$ , ist in Wasser schwer löslich.

F. Volpert<sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Kenntniss der Gluconsäure. Pentaacetylgluconsäure-Aethyläther wurde aus dem Chlorcalciumäthylester mit Acetylchlorid dargestellt. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem sowie unlöslich in kaltem Wasser und bildet weisse Krystallbüschel vom Schmelzpunkte  $103,5^{\circ}$ . Die Acetylbestimmung wurde nach den Angaben von Herzfeld<sup>2)</sup> ausgeführt. Die Alkalisalze der Gluconsäure konnten aus verdünntem Alkohol in krystallisirbarem Zustande erhalten werden; das Ammoniumsalz in Form von Blättchen, das Kaliumsalz in Nadeln. Die nach der Vorschrift von Hoenig<sup>3)</sup> dargestellte Paragluconsäure liefert ein Ammoniumsalz, welches denselben Habitus zeigt, wie das Ammoniumsalz der gewöhnlichen Gluconsäure. Das Calcium- und Baryumsalz der Paragluconsäure krystallisiren ebenfalls und unterscheiden sich in keiner Weise von den entsprechenden Salzen der Gluconsäure. Das Calciumsalz enthält 1 Mol. Wasser, das Baryumsalz, rhomboidale Blättchen, 3 Mol. Krystallwasser. Die Acetylverbindung zeigt denselben Schmelzpunkt, wie die aus Gluconsäure erhaltene Verbindung und ist mit derselben vollkommen identisch. Es ist somit die Nichtexistenz der Paragluconsäure erwiesen.

1) Ber. 1886, 2621. — 2) JB. f. 1883, 1363. — 3) JB. f. 1880, 819.

Nach H. Thierfelder<sup>1)</sup> wird die *Glykuronsäure* durch Brom in *Zuckersäure* umgewandelt. Dadurch ist die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker, sowie die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in derselben bestätigt.

F. Tiemann und R. Haarmann<sup>2)</sup> haben die *Isozuckersäure*<sup>3)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Für die Darstellung der Säure aus salzsaurem Glucosamin wurden nähere Angaben gemacht. Die Ausbeute an krystallisirter Isozuckersäure beträgt nur etwa 10 Proc. des Ausgangsmaterials. Die Isozuckersäure dreht die Polarisationssebene nach rechts.  $\alpha_{[D]}^{20} = 46,12$  in einer Lösung von 4,267 Proc. und vom specifischen Gewichte  $d_4^{20} = 1,01689$ . Das optische Drehungsvermögen der Säure wird auch durch längeres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf höhere Temperatur nicht verändert. Das primäre *Kaliumsalz*,  $(C_6H_9O_8K)_2 \cdot H_2O$ , krystallisirt in schönen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das secundäre *Ammoniumsalz*,  $C_6H_8O_8(NH_4)_2$ , wird durch wiederholtes Eindampfen der Säure mit Ammoniak in Nadeln erhalten. Die secundären Erdalkalisalze gewinnt man durch Kochen der Isozuckersäure mit Wasser und den entsprechenden Carbonaten. Sie werden aus ihrer wässerigen Lösung durch Alkohol als amorphe, weißse, an der Luft zerfließliche Niederschläge gefällt. Das *Bleisalz*,  $C_6H_8O_8Pb \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in Nadeln. Eine Auflösung des *Diäthyläthers* (5 g) in 100 ccm Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung von  $3,55^\circ$ . Löst man den Aether in alkoholischem Ammoniak und läßt die Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich das Isoanhydrid des *Isozuckersäurediamides*,  $C_4H_4O(OH)_2(CONH_2)_2$ , in Krystallen aus. Es schmilzt bei  $226^\circ$ , löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Chloroform und Benzol. Eine Auflösung von 5 g des Amids in 100 ccm Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung von  $0,716^\circ$ . Durch Kochen des Amides mit Salzsäure wird es wieder in die Säure verwandelt. Erhitzt man den Diäthyläther mit einer zur Auflösung desselben in der Hitze eben ausreichenden

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3148. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1257. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 1886, 450 (Ausz.).



Menge Anilin drei bis vier Stunden hindurch, so erhält man das Esoanhydrid des *Isozuckersäuredianilides*,  $C_4H_4O(OH)_2(CONHC_6H_5)_2$ , in weissen, in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol schwer löslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte  $231^\circ$ . Die Isozuckersäure (5 g) wird durch Jodwasserstoffsäure (50 g vom spec. Gewicht 1,67) und rothen Phosphor (2 g) bei  $145$  bis  $150^\circ$  zu normaler *Adipinsäure* reducirt. Die krystallographische Untersuchung der Adipinsäure, von A. Fock ausgeführt, ergab: System wahrscheinlich monosymmetrisch. Formen:  $\infty P \infty (010)$ ,  $0P (001)$ ,  $\infty P (110)$ . Winkel:  $(110):(1\bar{1}0) = 24^\circ 40'$ ; Winkel:  $\beta = 73^\circ$ . Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Digerirt man den Isozuckersäureäther mit überschüssigem Acetylchlorid während einer Stunde, so entsteht *Tetraacetylisozuckersäure-Diäthyläther*,  $(CH-OC_2H_5O)_4=(CO_2C_2H_5)_2$ , in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte  $47^\circ$ , welche von Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen werden. Die Verbindung zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Essigsäure. Zur Bestimmung des Acetylgehaltes wurde der Aether mit Wasser und Magnesiahydrat 24 Stunden lang gekocht und die in Lösung gegangene Magnesia bestimmt. Durch diese Versuche wird die Isozuckersäure als *Tetraoxyadipinsäure* charakterisirt. Die Isozuckersäure löst sich unter Salzsäureentwicklung in überschüssigem Acetylchlorid und nach dem Abdestilliren des Acetylchlorides bleibt eine bei  $101^\circ$  schmelzende Substanz zurück, welche beim Erhitzen mit Wasser in Isozucker- und Essigsäure gespalten wird. Als einmal die ätherische Lösung dieser Substanz mit Wasser ausgeschüttelt wurde, hinterblieb beim vorsichtigen Verdunsten des Wassers die *Acetylverbindung* der Säure,  $(CH-OC_2H_5O)_4(CO_2H)_2 \cdot H_2O$ .

H. Kiliani<sup>1)</sup> erhielt *Aethyl-n-propylelessigsäure*,  $C_7H_{14}O_2$ , indem Er nach der Methode von Conrad und Limpach<sup>2)</sup> Aethyl-n-propylacetessigester darstellte, letzteren auf  $145^\circ$  erhitzte und das zurückgebliebene Oel mit Kalilauge (6 Thle. KOH, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. absoluten Alkohol) verseifte. Das aus dem

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 227. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 706.

Kaliumsalze abgeschiedene Oel lieferte nach wiederholter Destillation die reine Aethylpropylelessigsäure als ein bei  $209,2^{\circ}$  (corr.) siedendes, farbloses Oel. Das *Calciumsalz*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$ , wird in weichen Nadeln erhalten. Seine gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. Das *Strontiumsalz*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Sr \cdot 2H_2O$ , bildet kleine, farblose, stark glänzende Prismen. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dendritisch verzweigten Nadeln, das *Silbersalz* in feinen verfilzten Nadeln. Das in Wasser schwer lösliche *Bleisalz*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Pb \cdot 3H_2O$ , wird in centimeterlangen Nadeln, das *Kupfersalz*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$ , in dunkelgrünen, zu Krusten vereinigten Warzen erhalten.

Zd. H. Skraup<sup>1)</sup> findet, daß sich die *Farbenreactionen*, welche Eisenvitriol mit den *Carbonsäuren* der *Pyridin-* und *Chinolin-*reihe giebt, zur Beurtheilung ihrer Constitution verwenden lassen. Bei gleicher Concentration der Lösungen dieser Säuren fallen die Färbungen, wenn man so viel Eisenlösung hinzusetzt, bis sich der Farbenton nicht mehr ändert, stets gleich aus; bei einer Lösung von 8 bis 10 mg in 2,5 bis 3 ccm entsteht eine rothgelbe Färbung. Die Reactionen, mit den Pyridincarbonensäuren ausgeführt, ergeben, daß die Rothfärbung überall eintritt, wo eine Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung vorhanden ist. Diese Regelmäßigkeit wird durch den Eintritt von Seitenketten (Methyl, Phenyl, Pyridyl etc.) nicht gestört. Die Chinolincarbonensäuren verhalten sich mit den Pyridincarbonensäuren gleich; diejenigen Carbonsäuren aber, deren Carboxylgruppe im Benzolkerne sich befindet, zeigen niemals die Rothfärbung, doch ist bei ihnen die o-Stellung durch rothe Fällungsreactionen der Neutralsalze charakterisirt.

W. Roser<sup>2)</sup> hat in Seiner Untersuchung über *Pyridincarbon-*säuren die Chinolin-, Nicotin-, Pyridintricarbon- und Cinchomeron-säure der Einwirkung von Jodmethyl bei  $100^{\circ}$  unterworfen. Die Nicotinsäure liefert das *Nicotinsäuremethyljodid*; die *Chinolin-säure* spaltet gleichzeitig Kohlensäure ab und giebt dasselbe Methylammoniumjodid. Aus *Pyridintricarbon-* und *Cinchomeron-säure* entsteht bei der Behandlung mit Jodmethyl *Apophyllen-*

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 210. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 116.

säure,  $C_8H_7NO_4 \cdot H_2O$ . Die Bildung dieser Säure aus Pyridintricarbonsäure findet in den Gleichungen  $C_5H_2N(CO_2H)_3 + CH_3J = C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J$  und  $C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J = \overline{(CO_2)-C_5H_2(CO_2H)N-CH_3} + CO_2 + HJ$  ihren Ausdruck. Die Apophyllensäure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 240 bis 241°, bei langsamem Erhitzen schon bei 219° schmelzen und ihr Wasser bei 120° verlieren. Das *Baryumsalz*,  $(C_8H_6NO_4)_2Ba$ , ist in Wasser sehr leicht löslich. Die krystallographische Untersuchung des Salzes, von R. Brauns ausgeführt, ergab: System rhombisch.  $a : b : c = 0,9607 : 1 : 1,4643$ . Winkel:  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 73^\circ 19'$ ;  $(111) : (\bar{1}11) = 76^\circ 51'$ ;  $(111) : (11\bar{1}) = 61^\circ 10'$ . Das *Platindoppelsalz*,  $(C_8H_7NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O$ , bildet kleine, gelbe Krystalle, welche bei 235° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser ziemlich löslich sind. Leitet man einen Strom von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Pyridintricarbonsäure, so fällt das *Chlorhydrat*,  $C_5H_2N(CO_2H)_3 \cdot HCl$ , der Säure als krystallinisches, glanzloses Pulver aus, welches an feuchter Luft Salzsäure abgibt. Es dürfte mit Ramsay und Dobbie's<sup>1)</sup> vermeintlichem Pyridintricarbonsäure-Aethyläther identisch sein.

E. Seyfferth<sup>2)</sup> lieferte Beiträge zur Kenntniss der *Picolin-* und *Nicotinsäure*. Beim Erhitzen von Picolinsäure mit stärkster, rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 270° während dreier Tage entsteht Ammoniak,  $\alpha$ -Picolin und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base. Die Pyridinbasen wurden durch Destillation mit Bleioxydhydrat im Wasserdampfstrom getrennt. In dem Destillate findet sich  $\alpha$ -Picolin, während aus dem Rückstande ein *Platindoppelsalz*,  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , erhalten werden konnte, welches sich als identisch mit dem des *Piperidins* erwies. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Picolinsäure wurde dieselbe rasch und vollständig zu Picolin reducirt. Durch vierstündiges Erhitzen von Picolinsäure mit 5 Mol. Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 250 bis 270°

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 801. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 241.

erhält man ein Gemenge von gechlorten Picolinen. Zur Ueberführung der *Chorpicoline* in gechlorte Picolinsäuren wurden je 10g derselben mit 20 ccm Schwefelsäure (80procentiger) ungefähr eine Stunde gekocht und wurde die schwefelsaure Lösung in Wasser eingetragen, wobei die Säuren als weisse, krystallinische Masse sich abschieden. Man erhält derart 1 Thl. Säure aus 2 Thln. der Chloride. Die Säuren wurden mit heissem Chloroform behandelt und aus dem in Chloroform löslichen Theile *Monochlorpicolinsäure*,  $C_5H_4ClN-CO_2H$ , durch häufiges Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes und Zersetzen desselben mit Salzsäure rein gewonnen. Die Säure krystallisirt in farblosen, verästelten Nadelchen oder Prismen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in Aether leichter und in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösen. Sie schmilzt bei  $180^\circ$  unter Zersetzung und giebt mit Eisenchlorid schwache Rothfärbung. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_4ClNCO_2)_2Ca \cdot H_2O$ , krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Das *Silbersalz* scheidet sich aus heissem Wasser in Nadeln aus. Die nach dem Ausziehen des Rohproductes mit Chloroform zurückbleibende *Monochloroxypicolinsäure*,  $C_5H_4ClN(OH)CO_2H$ , krystallisirt in voluminösen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt noch nicht bei  $315^\circ$  und sublimirt dabei in langen Nadeln. Die beiden angeführten Säuren sind nicht identisch mit den von Ost <sup>1)</sup> dargestellten Verbindungen, sondern isomer. Durch Reduction der Monochlorpicolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei  $160^\circ$  wurde Picolinsäure, bei Zusatz von etwas gelbem Phosphor auch noch  $\alpha$ -Picolin gewonnen. Die oben beschriebene Monochloroxysäure wird durch Jodwasserstoff zerstört. — Die *Nicotinsäure* wurde in gleicher Weise mit Phosphorchlorid behandelt, das erhaltene Reactionsproduct mit Schwefelsäure erhitzt, die Lösung in Wasser eingetragen und die ausgeschiedene krystallinische Masse mit kochendem Chloroform behandelt. Der vom Chloroform nicht gelöste Antheil, die *Monochloroxynicotinsäure*,  $C_5H_4ClN(OH)CO_2H$ , krystallisirt in monoklinen Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkte  $302^\circ$ , welche

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1102.

in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *Baryumsalz* bildet rhombische, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Der in Chloroform lösliche Theil schien *Trichlorpyridin*,  $C_5H_2Cl_3N$ , zu sein. Er schmolz bei 64 bis 65°, sublimirte in langen, zugespitzten Nadeln und war in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich, in Wasser nicht löslich. Aus den schwefelsauren Mutterlaugen konnte durch Ausziehen derselben mit Aether *Dichlornicotinsäure*,  $C_5H_2Cl_2NCO_2H$ , isolirt werden. Aus heißem Wasser scheidet sich die Säure in feinen, zu Warzen gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkte 138° ab. Der *Aethyläther*,  $C_5H_2Cl_2NCO_2C_2H_5$ , aus Alkohol und Säure dargestellt, bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Er schmilzt bei 50° und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht löslich.

H. Kiliani<sup>1)</sup> versuchte die Frage über die Constitution der *Dextrosecarbonsäure*<sup>2)</sup> auf folgende Weise zu lösen. 32 g des Lactons der Dextrosecarbonsäure wurden mit 260 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 15 g rothem Phosphor fünf Stunden lang gekocht, sodann der Kolbeninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug zur Entfernung des Jods 12 Stunden lang mit Zink und Salzsäure digerirt. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel, das *Heptolacton*,  $C_7H_{12}O_2$ , siedet bei 216 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Durch Kochen mit Barytwasser liefert es das *Baryumsalz* einer *Oxyheptylsäure*,  $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$ , welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus Alkohol sich in farblosen, harten Krystallwarzen ausscheidet. Die nach der Extraction mit Aether verbleibende wässerige Lösung des Destillats wurde eingedampft, dann mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene ölige Säure im Wasserdampfstrom übergetrieben und das Destillat mit Barythydrat neutralisirt. Der entstandene *heptylsaure Baryt*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ , krystallisirt in großen, irisirenden Blättern und ist in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. Das *Calcium-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1128. — <sup>2)</sup> Vgl. diesen JB.: Glycoside (Dextrose).

*salz*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca \cdot H_2O$ , krystallisirt in feinen, zu Krusten oder Warzen vereinigten Nadelchen. Die aus dem Baryumsalze durch Salzsäure frei gemachte normale *Heptylsäure* siedet bei 221,7° (corr.) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterigen Krystallmasse. Durch diese Thatsachen ist die Dextrosecarbonsäure als *normale Hexaoxyheptylsäure* charakterisirt.

Derselbe<sup>1)</sup> erhielt ferner das *Lacton der Lävulosecarbonsäure*,  $C_7H_{12}O_7$ , in folgender Art. Je 5 g Lävulosecyanhydrin wurden mit 10 g rauchender Salzsäure übergossen, dann nach zwei Stunden mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und schließlich mit 2,5 g in heißem Wasser gelöstem Barythydrat versetzt. Man dampft sodann bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ein, entfernt durch Schwefelsäure den Baryt, durch Silberoxyd die Salzsäure und verdunstet schließlich die Lösung der Lävulosecarbonsäure bis zur Syrupconsistenz. Eine kleine Probe des Syrups bringt man über Schwefelsäure zur Krystallisation und setzt die Krystalle an den Rand der Hauptportion. Nach drei bis vier Wochen durchsetzt sich diese mit kleinen farblosen Prismen, welche von der Mutterlauge durch Waschen mit 92 procentigem Alkohol befreit werden. Das erhaltene Lacton löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist; es beginnt bei 126° zu erweichen und ist bei 130° vollständig geschmolzen. Seine 6 procentige wässerige Lösung dreht die Polarisationssebene stark rechts. — Die reine *Lävulosecarbonsäure* wird von Kalk- oder Barytwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen. Läßt man 1 Thl. *Lävulosecyanhydrin* mit 2 Thln. Wasser im verschlossenen Kolben stehen, so tritt nach ein bis zwei Stunden Blausäuregeruch auf. Kocht man die bei der Einwirkung von Wasser auf das Cyanhydrin erhaltene amorphe Verbindung<sup>2)</sup> mit Barythydrat, so entsteht sofort ein starker gelbrother Niederschlag (Lävulose). Es finden also zwei Processe statt:  $C_7H_{13}NO_5 + 2H_2O = C_7H_{13}O_8(NH_4)$  und  $C_7H_{13}NO_5 = C_6H_{12}O_6 + CNH$ .

N. Polonowska<sup>3)</sup> hat gefunden, daß der sogenannte *Carbacetessigäther* identisch ist mit dem *Isodehydracetsäureäther*.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1914. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1739. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2402.

Acetessigäther wurde bei  $-6^{\circ}$  mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, hierauf vier Wochen lang bei niedriger Temperatur hingestellt und dann in die dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein braunes Oel abschied. Aus der vom Oel getrennten wässerigen Flüssigkeit krystallisirt das *Condensationsproduct*  $C_{18}H_{22}O_9$ , eine Verbindung der Isodehydracetsäure mit ihrem Aether<sup>1)</sup>, in weissen Krystallen vom Schmelzpunkte  $61$  bis  $62^{\circ}$  heraus. Das Oel wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumäthylat bis zur eben alkalischen Reaction versetzt, durch Zusatz von Aether das Kaliumsalz der Isodehydratsäure ausgefällt, die Flüssigkeit von Alkohol befreit und destillirt. Dabei geht unter theilweiser Zersetzung zwischen  $270$  und  $295^{\circ}$  Isodehydracetsäureäther über, welcher durch Ammoniak in das *Ammoniumsalz*,  $C_6H_7(O NH_4, CO_2 NH_4, CO_2 C_2H_5)$ , vom Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  verwandelt wurde.

C. Rach<sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung *nascenter Blausäure* auf den *Acetbernsteinsäureäther*<sup>3)</sup>. Fügt man die ätherische Lösung des Esters ( $21,6$  g) zu reinem, mit Wasser angefeuchtetem Cyankalium (das Fünffache der berechneten Menge =  $32,5$  g) und läßt langsam und gleichmäfsig concentrirte Salzsäure zufliefsen, so erhält man das *Cyanhydrin* als ein dickflüssiges, braunes Oel, welches beim Stehen Cyanwasserstoff verliert. Es ist nothwendig, in kleinen Portionen zu arbeiten, da sonst braunschwarze Substanzen auftreten. Die ätherische Lösung des Cyanhydrins wurde dann direct in die vierfache Menge concentrirter Salzsäure gegossen, worauf sich nach kurzer Zeit das Flüssigkeitsgemisch in einen Brei verwandelt. Die Reaction erfolgte nach der Gleichung:  

$$CH_3-C(OH, CN)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + HCl + 2H_2O = CH_3-C(OH, CO_2H)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + NH_4Cl.$$
Die salzsaure Lösung der Estersäure wurde mit Aether ausgezogen und das erhaltene Oel mit überschüssigem Kali verseift. Die Lösung wurde dann mit Essigsäure neutralisirt, durch Blei-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1070. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 35. — <sup>3)</sup> Der Ester wurde aus  $9,2$  g Natrium,  $150$  g Alkohol,  $52$  g Acetessigäther und  $125$  g Chlor-essigsäureäther durch zweistündige Digestion bereitet.



acetat das schwer lösliche Bleisalz ausgefällt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Der zurückgebliebene Syrup erstarrt beim Stehen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse, welche in Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist. Aus letzterem erhält man weiße, sternförmig gruppirte Nadelchen oder Prismen des  $\beta$ - $\gamma$ -Dicarboxy- $\gamma$ -valerolactons,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{O}, \text{CO}_2\text{H})\text{—CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{—CH}_2\text{—CO}$ , welche bei  $160^\circ$  erweichen und bei  $168^\circ$  geschmolzen sind. Fügt man zur Lactonsäure  $\frac{1}{2}$  Normallauge in der Kälte hinzu, so entsteht ein zweibasisches Salz und erst beim Erwärmen erfolgt die Bildung eines dreibasischen Salzes. Das *Baryumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Ba}$ , und das *Calciumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Ca}$ , werden durch Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit den Carbonaten als amorphe Massen erhalten. Wird dagegen die Lösung der Säure längere Zeit mit Kalkmilch gekocht, so erhält man das *Calciumsalz*  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7)_2\text{Ca}_3$ , als weißes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das folgende *Baryumsalz*,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7)_2\text{Ba}_3$ , wird durch Zersetzung des dreibasischen Kaliumsalzes als amorphes, weißes Pulver gewonnen. Erhitzt man die Lactonsäure, so zerfällt sie quantitativ nach der Gleichung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ . Das Destillationsproduct, die *Pyrocinchonsäure*<sup>1)</sup>, krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln, aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei  $95^\circ$  und bildet unter Wasseraufnahme zweibasische Salze. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$ , und das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiren in weißen Nadelchen. Das *Calciumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aus Wasser in schwer löslichen Prismen ab. Löst man die Säure in Ammoniak auf und dampft die Lösung ein, so krystallisirt die *Verbindung*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$  in weißen, spiefsigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $113^\circ$  heraus:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Pyrocinchonsäure liefert, mit Anilin auf  $180$  bis  $190^\circ$  erhitzt, schwach gelb gefärbte Prismen der *Verbindung*  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  vom Schmelzpunkt  $96^\circ$ :  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird die Pyrocinchonsäure mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, so entsteht *Hydropyrocinchon-*

<sup>1)</sup> Roser's Dimethylfumarsäureanhydrid, JB. f. 1882, 875.

säure (*symmetrische Dimethylbernsteinsäure*),  $C_6H_{10}O_4$ , kleine durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkte 186 bis 187°. Beim Erhitzen über 200° geht sie unter Wasserabspaltung in ihr *Anhydrid*,  $C_6H_8O_3$ <sup>1)</sup>, über. Dasselbe krystallisirt aus Aether in schönen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkte 87°.

Die krystallographischen Untersuchungen von V. v. Zepharovich<sup>2)</sup> über einige Derivate der *Chelidonsäure* und des *Oxypyridins* sind schon mitgetheilt worden<sup>3)</sup>.

E. Schmidt<sup>4)</sup> fand, daß die *Jervasäure*<sup>5)</sup> mit der *Chelidonsäure* identisch ist. Das Verhalten der Jervasäure gegen ätzende Alkalien und Ammoniak stimmt vollkommen mit dem Verhalten der Chelidonsäure überein. Wird die Jervasäure mit Aetzbaryt gekocht, so spaltet sie sich quantitativ in Oxalsäure und Aceton. Die Ammonjervasäure zeigt dieselben Eigenschaften, wie die Ammonchelidonsäure, und das aus ihr durch trockene Destillation dargestellte Oxypyridin entspricht genau den Angaben von Lieben und Haitinger<sup>6)</sup>. Aus der Vergleichung des Calciumsalzes sowie des sauren und neutralen Silbersalzes mit den betreffenden Salzen der Chelidonsäure ergibt sich völlige Uebereinstimmung. Dieses Vorkommen der Chelidonsäure in der monocotylen Wurzel der *Veratreen* (*Niefs Wurzel*) ist jedenfalls bemerkenswerth.

Derselbe<sup>7)</sup> wies ferner die Identität der aus dem Chelidonium majus isolirten *Chelidoninsäure*<sup>8)</sup> mit der *Aethylenbernsteinsäure* nach. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 184°, concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidoninsäure nicht in Oxalsäure. Auch in der Zusammensetzung, Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen, sowie in dem Verhalten gegen Eisenchlorid und andere Agentien zeigte sich keinerlei Unterschied. Die Versuche wurden mit den Originalpräparaten von Zwenger angestellt.

A. Hantzsch<sup>9)</sup> stellte in Seiner Abhandlung zur *Isomerie der Pyridindicarbonsäuren* fest, daß die Ramsay'sche Säure<sup>10)</sup>

1) Vgl. diesen JB. S. 1870. — 2) Zeitschr. Kryst. 11, 874. — 3) JB. f. 1885, 1421. — 4) Arch. Pharm. [3] 24, 518. — 5) JB. f. 1873, 856. — 6) JB. f. 1884, 1175; f. 1885, 1421. — 7) Arch. Pharm. [3] 24, 531. — 8) Zwenger, JB. f. 1860, 262. — 9) Ber. 1886, 239. — 10) JB. f. 1877, 436.

mit der  $\alpha$ - $\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure übereinstimmt und nicht mit der Isocinchomeronsäure identisch ist. Für die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dicarbonsäure schlägt Er die Bezeichnung *Dipicolinsäure*, für die  $\beta$ - $\beta'$ -Dicarbonsäure *Dinicotinsäure* vor. Es ist somit die Constitution der sechs Pyridindicarbonsäuren festgestellt.

$\alpha$ - $\beta$ -Säure = Chinolinsäure	$\alpha$ - $\alpha'$ -Säure = Dipicolinsäure
$\alpha$ - $\gamma$ -Säure = Lutidinsäure	$\beta$ - $\beta'$ -Säure = Dinicotinsäure
$\alpha$ - $\beta'$ -Säure = Isocinchomeronsäure.	$\beta$ - $\gamma'$ -Säure = Cinchomeronsäure.

L. Weifs<sup>1)</sup> lieferte durch die Synthese der *Isocinchomeronsäure* den Beweis, daß dieselbe mit der  $\alpha$ - $\beta'$ -Pyridindicarbonsäure identisch ist. Lutidindicarbonsäureäther wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali in *Lutidindicarbonäthersäure*,  $C_5H_4N(CH_3)_2(CO_2H, CO_2C_2H_5)$ , übergeführt, welche in feinen, glänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte  $131^\circ$  krystallisirt. Das *salzsaure Salz*,  $C_{11}H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Säulen, welche bei  $90^\circ$  schmelzen. Beim Destilliren der Aethersäure geht unter Kohlensäureabspaltung *Lutidinmonocarbonsäureäther* (Siedepunkt  $240^\circ$ ) als schwach gefärbtes Oel über. Zur Darstellung der *Lutidinmonocarbonsäure* ( $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethylnicotinsäure),  $[C_5H_4N(CH_3)_2CO_2H]_2 \cdot H_2O$ , wurde der Dicarbonsäureäther vollständig verseift, das durch Fällung des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure erhaltene Chlorhydrat der Dicarbonsäure zur Entfernung der Salzsäure auf  $160^\circ$  erhitzt und die so gewonnene Säure in Portionen von 15 g im Wasserstoffstrome destillirt. Die Monocarbonsäure wird wegen ihrer großen Löslichkeit am besten aus ihrem *Chlorhydrate*,  $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$ , welches kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen bildet, durch Zersetzung mit Silberoxyd gewonnen und so in feinen, bei  $160^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und auch das lichtempfindliche *Silbersalz*,  $C_8H_9NO_2 \cdot Ag$ , wird nur aus concentrirter Lösung gefällt. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bildet leicht lösliche, orangefarbene Nadeln, welche bei  $120^\circ$  ihr

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1305.

Wasser verlieren. Oxydirt man die alkalisch gemachte Lösung des Chlorhydrats der Monocarbonsäure mit Permanganat (4 Mol.), so erhält man das saure Kaliumsalz der *Pyridintricarbonsäure*,  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_6\text{K} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , in feinen verfilzten, schwer löslichen Nadeln. Aus der Mutterlauge des Salzes könnte mit Hülfe des Silbersalzes die  $\alpha$ - $\alpha'$ - $\beta$ -*Pyridintricarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in Gestalt feiner, in Wasser sehr leicht löslicher Blättchen abgeschieden werden. Die Säure schmilzt bei etwas über  $100^\circ$ , beginnt bei  $130^\circ$  Kohlensäure abzugeben und ist bei  $240^\circ$  vollständig zersetzt. Ihr *Calciumsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_6)_2\text{Ca}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ist ein weißer, mikrokrySTALLINISCHER, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Das *Bleisalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_6)_2\text{Pb}_3 : 5\text{H}_2\text{O}$ , wird bei  $130^\circ$  wasserfrei. Zur Umwandlung der Pyridintricarbonsäure in die *Isocinchomeronsäure* ( $\alpha$ - $\beta'$ -*Pyridindicarbonsäure*),  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wurde das oben erwähnte saure Kaliumsalz bis über  $160^\circ$  erhitzt<sup>1)</sup>, der Rückstand in viel Wasser gelöst, entfärbt und aus sehr verdünnter Salzsäure umkrySTALLISIRT. Die Säure stellt dann ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver vor, welches bei  $100^\circ$  sein KrySTALLWASSER verliert und wasserfrei bei  $236$  bis  $237^\circ$  schmilzt. Das saure Ammoniumsalz zeigt dieselbe eigenthümliche Zwillingsbildung, wie das von Weidel<sup>2)</sup> dargestellte entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure. Die Säurelösung giebt mit Kupfersalzen den blauen, unlöslichen Niederschlag und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung.

A. Hantzsch und L. Weis<sup>3)</sup> haben die *symmetrische Pyridintetracarbonsäure* ( $\alpha\alpha'\beta\beta'$ ) und daraus die  $\beta$ - $\beta'$ -*Pyridindicarbonsäure* dargestellt. Erstere Säure wurde gewonnen, indem Sie den Lutidindicarbonsäureäther von Engelmann<sup>4)</sup> mit überschüssigem alkoholischem Kali verseiften und das erhaltene, bei  $140^\circ$  getrocknete Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) in der üblichen Weise oxydirten. Die freie *Pyridintetracarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{HN}(\text{CO}_2\text{H})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Zerlegung ihres Silbersalzes mit

---

<sup>1)</sup> Der Gewichtsverlust beträgt dann 29 Proc. statt der berechneten 29,17 Proc. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1421. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 284. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1357.

Schwefelwasserstoff gewonnen und zeigt kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei  $100^{\circ}$  verlieren. Das *saure Calciumsalz*,  $C_5H_3NO_3Ca \cdot 2H_2O$ , bildet feine, glänzende Nadeln, welche in heißem Wasser leicht löslich sind und bei  $150^{\circ}$  ihr Wasser verlieren. Das *Silbersalz*,  $C_5HN(CO_2Ag)_2 \cdot 2H_2O$ , wird bei  $110^{\circ}$  wasserfrei. Das *Kupfersalz*,  $C_5HN(CO_2)_2Cu \cdot 5H_2O$ , wird als feinpulveriger, hellblauer Niederschlag erhalten. Blei- und Mercurosalze fallen in der Kälte weißse, voluminöse Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Durch Erhitzen der Tetracarbonsäure auf  $150^{\circ}$  oder durch Kochen mit Eisessig geht sie unter Kohlensäureabgabe in die *symmetrische Pyridindicarbonsäure*,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ , über. Dieselbe ist in Wasser äußerst schwer löslich, bleibt beim Erhitzen bis  $285^{\circ}$  unverändert und giebt beim vorsichtigen Erhitzen ein Sublimat von Nicotinsäure. Das *Silbersalz*,  $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$ , enthält 1 oder  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Das *Bleisalz*,  $C_5H_3N(CO_2)_2Pb \cdot 2H_2O$ , ist deutlich krystallinisch und verliert sein Wasser bei  $130^{\circ}$ . Das *salzsaure Salz*,  $C_5H_3N(CO_2H)_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , bildet glänzende, nadelförmige Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Das *Platindoppelsalz*,  $[C_5H_3N(CO_2H)_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisiert in orangerothern Nadeln. Es geht aus der Untersuchung auch hervor, daß die Riedel'sche <sup>1)</sup> vermeintliche *Isonicotinsäure* unzweifelhaft die  $\beta$ - $\beta'$ -Pyridindicarbonsäure ist.

S. Baratajew <sup>2)</sup> erhielt die *Methoxydiallylessigsäure* durch Verseifung ihres *Aethyläthers*,  $(C_3H_5)_2C(OCH_3)CO_2C_2H_5$ , welcher bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Diallyloxalsäureester entsteht, mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet eine farblose, ölige, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $214$  bis  $216^{\circ}$  siedet und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Die Methoxydiallylessigsäure wird als ein in Alkohol, Aether und Wasser sich leicht lösender Syrup erhalten, der auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_3O_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ , bildet farblose, zu Büscheln

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1210. — <sup>2)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 58; Bull. soc. chim. [2] 45, 256 (Corresp.)

vereinigte Nadeln. Das Calcium-, Zink- und Silbersalz enthalten kein Krystallwasser. Das Kupfersalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und das *Bleisalz* besitzt die Formel  $[(C_9H_{13}O_3)_2Pb]_2 \cdot 13H_2O$ .

Ueber *Diallyloxalsäure* von E. Schatzky<sup>1)</sup> ist schon berichtet worden<sup>2)</sup>.

A. Baeyer<sup>3)</sup> theilte Beobachtungen über *Succinylobernsteinsäureäther* mit, wonach dessen Derivat: *Chinondihydrodicarbonsäureäther*<sup>4)</sup> als *p-Dioxyterephthalsäureäther* zu bezeichnen ist. Der Unterschied im Verhalten von Chloracetyl gegen Succinylobernsteinsäure- und Chinondihydrodicarbonsäureäther<sup>4)</sup> fällt weg, wenn man dasselbe auf die Natriumverbindungen beider Aether, welche beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Aether mit alkoholischem Natriumäthylat als rosenrothe, beziehungsweise orangefarbene Niederschläge ausfallen, einwirken läßt. Jedoch unterscheidet sich der Succinylobernsteinsäureäther vom Chinondihydrodicarbonsäureäther dadurch, daß nur ersterer sich mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak verbindet. Die *Hydroxylaminverbindung* bildet eine farblose, krystallinische Masse. Das *Diimid*,  $C_{12}H_{18}N_2O_4$ , wird dargestellt, indem man 1 g des Aethers mit 10 g Ammoniumacetat über freiem Feuer erhitzt, bis sich das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, sodann die Schmelze mit Wasser auszieht und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diimid erscheint in leuchtend gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $181^\circ$ , löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in Chloroform. Es verbindet sich mit Salz- und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen. Wird der Diimidoäther in 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst, allmählich mit Brom (1 Mol.) versetzt, das Brom verjagt und die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln aus. Zersetzt man dasselbe durch Natriumacetat und löst die abgeschiedenen orangegelben Flocken in Alkohol, so krystallisirt *p-Diamidoterephthalsäure-Aethyläther*,  $C_{12}H_{16}N_2O_4$ , in

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 485; Bull. soc. chim. [2] 45, 183 (Corresp.) —

<sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1432. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 428. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 895. — <sup>5)</sup> Wedel, JB. f. 1883, 1060

goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte  $168^{\circ}$  heraus, welche sich in Alkohol und Aether nur schwer mit brauner Farbe und goldgelber Fluorescenz lösen. Durch Ueberführung der Verbindung in die Diazoverbindung und Behandlung mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure resultirt eine schön krystallisirte, chlorhaltige Säure (? Dichlorterephthalsäure), welche, mit Natriumamalgam behandelt, Terephthalsäure liefert. Der Dioxyterephthalsäureäther wird durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung leicht in *Dioxydihydroterephthalsäureäther* übergeführt, welcher dann in *Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureäther* (Succinylobernsteinsäureäther) übergeht.

F. Herrmann <sup>1)</sup> fand, daß *p*-Dioxyterephthalsäureäther (S. 1393) durch Kochen mit Zinkgranalien und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht in *Succinylobernsteinsäureäther* übergeführt wird, daß aber die Reduction gelingt, wenn Zinkstaub in großem Ueberschusse zur Verwendung kommt.

*Aethylsuccinylobernsteinsäure*,  $C_{12}H_{16}O_6$ , krystallisirt nach B. Luedcke <sup>2)</sup> im rhombischen Systeme.  $a : b : c = 0,245 : 1 : 0,6408$ . Beobachtete Formen:  $b = \infty \check{P} \infty (010)$ ,  $m = \infty P (110)$ ,  $d = \check{P} \infty (101)$ ,  $n = \infty \check{P} 2 (120)$ ,  $l = \infty \check{P} 3 (130)$ ,  $\delta = \frac{1}{2} \check{P} \infty (012)$ . Winkel  $b : m = 76^{\circ} 14'$ ;  $b : d = 57^{\circ} 21'$ .

A. Hantzsch und K. Loewy <sup>3)</sup> beschrieben einige neue Chinonderivate aus *Succinylobernsteinsäureäther* <sup>4)</sup>. Wird fein gepulverter *Chinonhydrodicarbonsäureäther* <sup>5)</sup> mit der 30fachen Menge absoluten Aethers übergossen und in die Flüssigkeit trockene salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure der *Dioxychinondicarbonsäureäther* (*Dioxychinonterephthalsäureäther*),  $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ , aus. Er krystallisirt in gelben Prismen vom Schmelzpunkte  $151^{\circ}$ , löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, leicht in Chloroform. Seine wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen gelb gefärbte, amorphe, schwer oder nicht lösliche Niederschläge, welche der Formel  $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5)_2$

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 702, 1174. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 297 (Ausz.) — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 27. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1437. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 895.



entsprechen. Das *Natriumsalz*,  $C_{12}H_{10}O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ , ist ein gelbes, in Natronlauge unlösliches Pulver, welches bei  $110^\circ$  wasserfrei wird. Uebergießt man den Ester mit Natriumäthylat, so erhält man das *Salz*,  $C_{12}H_{10}O_8Na_2 \cdot C_2H_6O$ . Das *Magnesiumsalz*,  $[C_{12}H_{10}O_8Mg]_2 \cdot H_2O$ , bildet ein orangefarbenes Pulver. Das *Mangansalz*,  $[C_{12}H_{10}O_8Mn]_2 \cdot H_2O$ , ist frisch gefällt fleischroth und wird beim Trocknen braun. Das *Silbersalz*,  $[C_{12}H_{10}O_8Ag]_2 \cdot H_2O$ , fällt als lichtbeständiger, ockerfarbiger Niederschlag. In kleiner Menge wird der Dioxychinondicarbonsäureäther auch direct aus Succinylobernsteinsäureäther und salpetriger Säure gewonnen.

K. Loewy<sup>1)</sup> erhielt bei Fortsetzung der obigen Untersuchung der Derivate des *Succinylobernsteinsäureäthers* zunächst eine bessere Ausbeute (32 bis 35 Proc.) an *Dioxychinonterephtalsäureäther* unter Anwendung von absolutem Alkohol statt Aether<sup>2)</sup>. Die freie Dioxychinonterephtalsäure konnte aus dem Aether durch Verseifung nicht gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Natronlauge in der Wärme entsteht zwar das Natriumsalz der Säure, dasselbe wird aber durch Säuren in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Bei der Oxydation der *Dioxyterephtalsäure* durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Säurelösung entsteht *Nitransäure*,  $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$ . Wird der Dioxychinonterephtalsäureäther in schwach alkalischer Lösung gekocht und dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, so fällt das *basische Natriumsalz*,  $C_6O_2(ONa)_2(CO_2Na)_2 \cdot C_6O_2(OH, ONa)(CO_2Na)_2 \cdot 2H_2O$ , der *Dioxychinonterephtalsäure* als ein in Wasser sehr schwer lösliches amorphes Pulver heraus. Wird dieses Salz mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht, so erhält man *p-Dioxychinon*,  $C_6H_4O_4$ . Dasselbe bildet sehr kleine, schwarzbraune, zu Warzen vereinigte Krystalle, welche in Wasser und Aether sehr schwer, in Alkohol mit tiefrother, in Alkali mit hellgelber Farbe löslich sind. Es schmilzt noch nicht bei  $180^\circ$  und sublimirt bei höherer Temperatur unter Zersetzung in gelben Blättchen. Wird in die schwach alkalische Lösung des Dioxychinonterephtalsäureäthers schweflige

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2385. — <sup>2)</sup> Siehe den vorangehenden Artikel.

Säure eingeleitet, so scheidet sich der *Tetraoxyterephthalsäureäther*,  $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$ , in feinen, gelben Nadeln ab, welche, aus Chloroform umkrystallisirt, in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $178^\circ$  erhalten werden. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Aether fast unlöslich, in kalten Alkalien und Ammoniak dagegen leicht löslich. Wird der Aether in kalter, verdünnter Natronlauge aufgelöst, so scheidet sich das *neutrale Natriumsalz*,  $C_6(OH)_4(CO_2Na)_2$ , als gelbes, in Prismen krystallisirendes Salz ab, welches in Wasser unter Zurücklassung eines orangegelben Pulvers theilweise mit tiefrother Farbe löslich ist. Der Rückstand ist das *basische Salz*,  $C_6(OH)_3(ONa)(CO_2Na)_2 \cdot C_6(OH_2)(ONa)_2(CO_2Na)_2 \cdot 3H_2O$ . Dasselbe entsteht auch neben dem neutralen, wenn man den Aether in verdünnter Natronlauge löst und langsam concentrirte Natronlauge zusetzt. Die freie *Tetraoxyterephthalsäure* konnte weder aus dem Aether, noch aus einem der beschriebenen Salze gewonnen werden, indem stets bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch Säuren Kohlensäure abgespalten wird und nach der Gleichung  $C_8H_6O_8 = 2CO_2 + C_6H_6O_4$  *Tetraoxybenzol*,  $C_6H_2(OH)_4$ , sich bildet. Man gewinnt dasselbe, indem man den Tetraoxyterephthalsäureäther in verdünnter Natronlauge auflöst, vom ausgeschiedenen basischen Natriumsalz abfiltrirt und das Filtrat in mäßig concentrirte Schwefelsäure einträgt. Man erhält derart gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $148^\circ$ , welche sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit hellgelber Farbe, in Aether schwer lösen. In saurer Lösung stehen gelassen, oxydirt es sich unter Abscheidung von humusartigen Substanzen zu Dioxychinon. Das *Magnesiumsalz*,  $[(C_6H_3O_4)_2Mg]_2 \cdot 3H_2O$ , fällt als krystallinisches Pulver aus. Wird bei der Oxydation des Dioxyterephthalsäureäthers in ätherischer Lösung das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen, sobald sämtlicher Aether gelöst ist, so scheidet sich die *Verbindung*  $C_{24}H_{23}NO_{16}$  oder  $C_{22}H_{23}NO_{16}$  als gelbes Pulver aus, welches sich in Alkalien mit intensiv violetter, bald verschwindender Färbung löst. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische oder wässrige Lösung der Dioxyterephthalsäure erhält man *Chloranil*. Wird fein gepulverter *Dioxychinonterephthalsäureäther* in

Wasser vertheilt und dann Chlor eingeleitet, so scheidet sich eine grünlich gefärbte Masse aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach grün gefärbte, glänzende Prismen der *Verbindung*  $C_5H_6Cl_2O_3$  bildet. Dieselbe schmilzt bei  $93^\circ$ , siedet bei  $248$  bis  $250^\circ$  unter Zersetzung und ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. Die Bildung der Verbindung wird durch die Gleichung  $C_{12}H_{12}O_8 + 4 Cl_2 + 2 H_2O = 2 CHO-CCl_2-CO_2C_2H_5 + 2 CO_2 + 4 HCl$  ausgedrückt und wäre dieselbe somit als *Formyldichlor-essigäther* zu betrachten. Beim Uebergießen mit alkoholischem Kali verwandelt sich die Verbindung in kleine weisse, an der Luft zerfließliche Blättchen, welche durch verdünnte Mineralsäuren unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt werden.

Nach F. Feist<sup>1)</sup> sind die Krystalle des *Calciumsalzes* der einbasischen, ungesättigten *Säure*  $C_9H_{16}O_3$  aus  $\alpha$ -Isobutylhomoparaconsäure,  $(C_9H_{15}O_3)_2Ca \cdot 3 H_2O$ , monosymmetrisch.  $a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,961$ . Winkel:  $\beta = 85^\circ 12'$ . Formen:  $m = \infty P$  (110);  $b = \infty P \infty$  (010);  $q = P \infty$  (011). Winkel:  $m : m = 84^\circ 56'$ ;  $m : q = 59^\circ 14'$ ;  $q : q = 87^\circ 31'$ .

Die aus Benzol krystallisirten Krystalle der  $\beta$ -Isobutylhomoparaconsäure<sup>1)</sup>,  $C_{10}H_{16}O_4$ , gehören dem monosymmetrischen Systeme an.  $a : b : c = ? : 1 : 1,0593$ . Winkel:  $\beta = 59^\circ 31'$ . Formen:  $a = \infty P \infty$  (100);  $b = \infty P \infty$  (010);  $e = P \infty$  (011);  $c = 0 P$  (001); schwach angedeutet. Winkel: (100) : (011) =  $68^\circ 0'$ ; (011) : ( $0\bar{1}1$ ) =  $84^\circ 47'$ ; (010) : (011) =  $47^\circ 42'$ . Spaltbarkeit gut nach  $\infty P \infty$  (100). Die optische Axenebene ist parallel dem Klinopinakoid (010).

W. H. Perkin jun. und M. Obremsky<sup>2)</sup> fanden den  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diacetyladipinsäureäther,  $C_{14}H_{22}O_6$ , als Sie das Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther<sup>3)</sup> so lange mit Wasserdampf destillirten, als noch ölige Tropfen übergingen, im Destillationsrückstande, während das Destillat Acetyltrimethylencarbonsäureäther enthielt:  $2 C H_3 C O - C H N a - C O_2 C_2 H_5 + C_2 H_4 B r_2 = C O_2 C_2 H_5 - C H (C O C H_3) - (C H_2)_2 - C H (C O C H_3)$

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 449. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2045. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1015.

1398  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diacetyladipinsäureäther, Diacetyltetramethylendicarbonsäure.

$-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaBr}$ . Zur Reinigung des Aethers wird er in die *Natriumverbindung*  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Na}_2$  übergeführt, indem man zur Lösung des Oeles (1 Mol.) in Aether Natriumäthylat (2 Mol.) hinzufügt. Die Verbindung fällt als dickliche, gelblich gefärbte, amorphe Masse heraus, welche trocken ziemlich beständig ist. Trägt man die Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich der reine Aether als farbloses, dickes Oel ab, welches bei  $0^\circ$  noch nicht erstarrt. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Die Ausbeute an Diacetyladipinsäureäther beträgt etwa 20 Proc. des angewandten Acetessigäthers. Behandelt man die erwähnte Dinatriumverbindung mit Jod in ätherischer Lösung, so erhält man den *Diacetyltetramethylendicarbonsäureäther* nach der Gleichung  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CNa}(\text{COCH}_3) - (\text{CH}_2)_4 - \text{CNa}(\text{COCH}_3) - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \overline{\text{C}(\text{COCH}_3) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(\text{COCH}_3)} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ein schwach gefärbtes Oel, welches beim Verseifen mit alkoholischem Kali die *Diacetyltetramethylendicarbonsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in perlmutterglänzenden Schüppchen liefert, welche bei  $80^\circ$  ihr Wasser verlieren. Die aus Aether krystallisirte, wasserfreie Säure schmilzt bei  $210^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines hochsiedenden Oeles. Mischt man gleiche Theile Phenylhydrazin und *Diacetyladipinsäureäther*, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, einer Mischung zweier Körper, welche sich durch kochenden Methylalkohol trennen lassen. Der hierin lösliche *Diphenylizindiacetyladipinsäureäther*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ , schmilzt bei  $145^\circ$ . Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig heißem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich *Aethylen-Di-Methyloxychinizin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ , in kleinen, farblosen Krystallen ausschied. Dieses schmilzt noch nicht bei  $250^\circ$  und ist in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich, in Säuren und Alkalien leicht löslich. Behandelt man den rohen Diacetyladipinsäureäther mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak, so scheiden sich nach 24 Stunden Krystallblättchen des *Diamidodiäthylidenadipinsäureäthers*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ , vom Schmelzpunkte  $177^\circ$  aus, Destillirt man den Diacetyladipinsäureäther bei

225 mm Druck, so geht unter Wasserabspaltung der *Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther*,  $C_{14}H_{20}O_5$ , als farbloses, bei 230 bis 231° (225 mm) siedendes Oel über. Verseift man den Aether mit alkoholischem Kali, so erhält man die freie *Säure*  $C_{10}H_{18}O_6$ , welche aus Wasser in flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 189° krystallisirt. Die wässrige Lösung derselben giebt mit Phenylhydrazin das *Derivat*  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ , vom Schmelzpunkt 192°. Das bei der Verseifung des Aethers als Nebenproduct erhaltene Oel erwies sich als *Methylketodehydroheptamethylen*,  $C_8H_{12}O$ , vom Siedepunkt 188 bis 190°. Wird der Aether (1 Mol.) in dem dreifachen Volumen Chloroform gelöst, ihm dann unter Abkühlung Phosphorchlorid (1 Mol.) zugesetzt und das Product in Eiswasser gegossen, so erhält man *Methyldichlorodehydroheptamethylendicarbonsäureäther*,  $C_{14}H_{20}Cl_2O_4$ , als schwach gelblich gefärbtes Oel. Kocht man dieses Dichlorid mit Zinkstaub und Alkohol, so bildet sich unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure *Methylchlordi-dehydroheptamethylendicarbonsäureäther*,  $C_{14}H_{19}ClO_4$ , ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel vom Siedepunkt 170 bis 175° (50 mm Druck).

A. Albitzky und W. Nikolsky <sup>1)</sup> erhielten durch Oxydation des aus dem Allyldimethylcarbinol gewonnenen *Kohlenwasserstoffs*  $C_{12}H_{20}$  <sup>2)</sup> eine *Säure*  $C_{10}H_{18}O_6$ . Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure erwies sich nur das *Baryumsalz*,  $C_{10}H_{16}O_6Ba$ , und *Calciumsalz*,  $C_{10}H_{16}O_6Ca$ , tauglich. Die Salze wurden durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit den Carbonaten, Behandeln der trockenen Masse mit Aether und Alkohol, Wiederlösen in Wasser und Trocknen im Exsiccator dargestellt. Der *Aethyläther*,  $C_{10}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$ , wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoff gewonnen und stellt eine dickliche, etwas braun gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruche vor. Nach den Analysen müßte der Säure die Formel  $C_{10}H_{16}O_6$  zukommen, während die Entstehung derselben aus dem Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{20}$  für die Formel  $C_{10}H_{18}O_6$  spricht.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 473. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 526.

1400 Undecylen-, Mono- und Diallylessigsäure; Diallylmalonsäureäther.

W. H. Perkin<sup>1)</sup> sucht die Constitution der *Undecylensäure* aus ihrer magnetischen Rotation abzuleiten und hat ferner die magnetische Rotation der *Mono-* und *Diallylessigsäure* und des *Diallylmalonsäureäthers* bestimmt. Die Undecylensäure besitzt das spec. Gewicht  $d \frac{25^\circ}{25} = 0,91020$ . Die spezifische Rotation  $= 1,1174$ , die Mol.-Rotation  $= 12,547$  bei  $25,5^\circ$  (im Mittel). Ihr *Aethyläther*,  $C_{13}H_{24}O_2$ , durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung erhalten, bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt  $263,5$  bis  $265,5^\circ$  (corr.); die Dichte ist  $d \frac{25^\circ}{25} = 0,87658$ . Lichtbrechungsvermögen für  $A = 1,4393$ , für  $D = 1,4449$  und für  $H = 1,4611$ . Spezifische Refraction  $= 0,4924$ ; spezifische Dispersion  $= 0,0244$ ; Brechungsäquivalent  $A = 90,60$  bei  $25^\circ$ . Spezifische Rotation  $= 1,0905$ ; Mol.-Rotation  $= 14,543$  bei  $20,6^\circ$  (im Mittel). Der Diallylmalonsäureäther siedet bei  $207,5$  bis  $208,5^\circ$  (corr.) bei 260 mm Druck und hat das spec. Gewicht  $d \frac{25^\circ}{25} = 0,99252$ . Spezifische Rotation  $= 1,1272$  und Mol.-Rotation  $= 15,025$  bei  $13,7^\circ$  (Mittel). Die Allyl- und Diallylessigsäure wurden durch Destillation der entsprechenden Malonsäuren erhalten. Allylessigsäure siedet bei  $185$  bis  $188^\circ$  (corr.), hat einen sauren, scharfen Geruch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Ihr spec. Gewicht  $d \frac{25^\circ}{25}$  ist gleich  $0,9765$ . Spec. Rotation  $= 1,1394$ . Mol.-Rotation  $= 6,426$  bei  $13^\circ$  (Mittel). Die Diallylessigsäure siedet bei  $227$  bis  $227,5^\circ$  (corr.) und ist sehr wenig in Wasser löslich. Spec. Gewicht  $d \frac{25^\circ}{25} = 0,94913$ . Spec. Rotation  $= 1,2697$ ; Mol.-Rotation  $= 10,34$  bei  $16,4^\circ$ . Aus den physikalischen Untersuchungen geht hervor, daß die Undecylensäure als eine *Allyloctylsäure* oder *Vinylnonylsäure*,  $CH_2=CH-(CH_2)_8-CO_2H$ , betrachtet werden muß, was mit der Erfahrung übereinstimmt, da die Säure bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Sebacinsäure liefert, ebenso wie die Allylessigsäure Bernsteinsäure giebt.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 205.

H. Carette<sup>1)</sup> fand, daß sowohl bei der *Oxydation* von industrieller *Stearinsäure* (eines Gemisches von Stearin- und Palmitinsäure) als bei der von reiner *Oelsäure* mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,36 *normale Pyroweinsäure* in ziemlicher Menge entsteht.

H. Nördlinger<sup>2)</sup> studirte die Einwirkung der Salpetersäure auf *Myristinsäure*. Je 100 g reiner, bei 52 bis 53° schmelzender Myristinsäure wurden mit 700 bis 800 g Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,3 bei mäßiger Hitze so lange oxydirt, bis eine homogene Flüssigkeit erhalten wurde und keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfand. Unter den gasförmigen Producten wurden neben den Oxyden des Stickstoffs noch Kohlensäure und Blausäure nachgewiesen. Bei der Untersuchung des Oxydationsproductes wurde zur Trennung der Dicarbonsäuren die Methode von Hell<sup>3)</sup> angewandt und hierbei I. ein in Wasser sowie Aether ziemlich schwer löslicher Theil, II. ein in Aether leicht löslicher und III. ein in Wasser leicht löslicher Theil erhalten. Aus dem Theil (I.) konnte durch Umkrystallisiren mittelst Wasser *Adipinsäure* isolirt werden, während in den wässerigen Mutterlaugen *Bernsteinsäure* gefunden wurde. Der in Aether lösliche Theil (II.) bestand vorwiegend aus Adipin- und Bernsteinsäure neben geringen Mengen von *Korksäure*. Der in Wasser lösliche Theil (III.) wurde wieder nach der Hell-Arppe'schen Methode behandelt und darin zunächst neben Bernsteinsäure *Oxalsäure* und *Pimelinsäure* nachgewiesen. Die in Wasser und Aether leicht löslichen Mutterlaugen dieses Theiles wurden mit Barythydrat neutralisirt, das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt; der weißse, flockige Niederschlag mit Salpetersäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug enthielt *Glutarsäure*. Es waren demnach bei der Oxydation der Myristinsäure sämtliche normalen Glieder der Oxalsäurereihe von C<sub>2</sub> bis C<sub>n</sub> mit Ausnahme der Malonsäure gebildet worden.

E. Lutz<sup>4)</sup> hat den Abbau der *Myristinsäure* bis zur *Laurinsäure* ausgeführt. Das zur Verwendung kommende Myristinsäure-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 692; vgl. JB. f. 1885, 1443. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1893. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 762. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 1886, 449 (Ausz.).



amid (Schmelzpunkt  $102^{\circ}$ ) wird am besten durch Erhitzen von myristinsaurem Ammoniak gewonnen. Das Amid wurde nach dem Hofmann'schen Verfahren mittelst Brom und Natronlauge in *Myristintridecylharnstoff*,  $\text{CO}=(\text{NHC}_{14}\text{H}_{27}\text{O}, \text{NHC}_{13}\text{H}_{27})$ , übergeführt, welcher in sternförmig gruppirten, weissen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt  $103^{\circ}$  krystallisirt. Beim Destilliren des Harnstoffes mit Aetzkali erhält man neben myristinsaurem Kali *Tridecylamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$ , welches bei  $27^{\circ}$  schmilzt und bei  $265^{\circ}$  unzersetzt siedet. Das *salzsaure Salz* zersetzt sich schon bei  $100^{\circ}$ . Das *Platindoppelsalz*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, welche sich bei  $233^{\circ}$  zersetzen. Durch Brom und Natronlauge wird das Tridecylamin in *Tridecylnitril*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{CN}$ , ein wasserhelles Oel vom Siedepunkt  $275^{\circ}$ , übergeführt:  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2 + 2\text{Br}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaBr}$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NBr}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaBr}$ . Bei der Behandlung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung erhält man das *Tridecylamid* in seidenglänzenden Blättchen, welche bei  $98,5^{\circ}$  schmelzen. Durch dieselben Reactionen wurde der Abbau, vom Tridecylamid ausgehend, durchgeführt. *Tridecyl-duodecylharnstoff*,  $\text{CO}=(\text{NHC}_{13}\text{H}_{25}\text{O}, \text{NHC}_{12}\text{H}_{25})$ , schmilzt bei  $105^{\circ}$ , das *Duodecylamin* bei  $25^{\circ}$  und siedet bei  $247$  bis  $249^{\circ}$ . Bei der Darstellung des Amins bildet sich tridecylsaures Kali, aus welchem durch Salzsäure die bei  $40,5^{\circ}$  schmelzende Tridecylsäure ausgeschieden wurde. Die Säure ist identisch mit der von Krafft beschriebenen Tridecylsäure. Das aus dem Duodecylnitril gewonnene *Duodecylamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}_2$ , schmilzt bei  $97^{\circ}$ . Durch Zersetzung des Amides mittelst rauchender Salzsäure wurde die *Duodecylsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2\text{H}$ , vom Schmelzpunkt  $35^{\circ}$  erhalten.

A. Bauer und K. Hazura<sup>1)</sup> theilten eine Untersuchung über die *Hanfölsäure* mit. Zur Darstellung der Hanfölsäure wurde die rohe, von den festen Fettsäuren befreite Säure (500 ccm) in 2 Litern Weingeist gelöst, mit überschüssigem Ammoniak verseift, die alkoholische Ammoniakseife mit 4 Litern Wasser ver-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 216.

dünnt und durch Zusatz von Baryumchloridlösung (200 g) die Barytseife hergestellt. Die trockene Barytseife wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Salzsäure, dann mit Wasser durchgeschüttelt und der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt, sowie die zurückbleibende Hanfölsäure im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Salze der Hanfölsäure krystallisiren nicht, oxydiren sich schnell an der Luft und sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. In Aether sind sie alle löslich, in Alkohol mit Ausnahme des Blei-, Mangan-, Natrium- und Ammoniaksalzes unlöslich. Wird die Hanfölsäure bei niedriger Temperatur mit Aetzkali geschmolzen, so erhält man vorwiegend *Myristin-*, *Essig-* und *Ameisensäure*, sowie in geringer Menge *Azelaänsäure* (2 g aus 100 g Hanfölsäure). Bei der Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat (mit und ohne Wasser), mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Wasserstoffsuperoxyd wurde Azelaänsäure erhalten. Anders verläuft jedoch die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung. Je 36 g Hanfölsäure wurden mit 36 ccm Kalilauge (spec. Gewicht 1,27) verseift, die Seife in 1½ Litern Wasser gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung 1½ Liter einer 2procentigen Permanganatlösung einfließen gelassen. Wird nach 12stündigem Stehen vom Mangandioxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt, so fällt ein flockiger Niederschlag (22 g), bestehend aus unveränderter Hanfölsäure (10 g) und festen Fettsäuren, heraus. In der Lösung findet sich Azelaänsäure (2 g) neben etwas Buttersäure. Die festen Fettsäuren wurden durch Extrahiren mit Aether von der beigemengten Hanfölsäure befreit und die in Aether unlöslichen Rückstände durch Kochen mit der 2000fachen Wassermenge in zwei Bestandtheile, einen in Wasser unlöslichen und einen schwer löslichen, zerlegt. Die Auskochungen scheiden beim Erkalten die bei 160° schmelzende *Sativinsäure*,  $C_{33}H_{62}O_{11}$ , aus. Die letztere krystallisirt aus Wasser in seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers und in Eisessig, schwer in Alkohol und Alkoholäther. Das *Kaliumsalz*,  $C_{33}H_{60}O_{11}K_2 \cdot H_2O$ , bildet sich

beim Kochen der Säure mit Kaliumcarbonat und krystallisirt wie das *Natriumsalz*,  $C_{32}H_{60}O_{11}Na_2 \cdot 2H_2O$ , in glänzenden Blättchen. Das *Baryumsalz*,  $C_{32}H_{60}O_{11}Ba$ , fällt als flockiger Niederschlag. Die *Sativinsäure* kann man sich aus einer Tetraöxyfettsäure nach der Gleichung  $2C_{16}H_{32}O_6 - H_2O = C_{32}H_{62}O_{11}$  entstanden denken. Der in Wasser unlösliche, in Aether schwer lösliche Bestandtheil, eine bei  $133^\circ$  schmelzende Säure,  $C_{32}H_{62}O_9$ , kann sich aus einer Trioxfettsäure nach der Gleichung  $2C_{16}H_{32}O_5 - H_2O = C_{32}H_{62}O_9$  gebildet haben.

K. Hazura<sup>1)</sup> hat durch Oxydation der *Leinölsäure* in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat nach Seinem bei der Hanfölsäure (S. 1403 f.) angegebenen Verfahren die *Linusinsäure*  $C_{18}H_{36}O_7$  erhalten. Dieselbe bildet seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $188^\circ$ . Die Hanfölsäure liefert mit Brom zwei feste Producte; das eine, die *Tetrabromhanfölsäure*, ist krystallinisch und schmilzt bei  $114$  bis  $115^\circ$ , das zweite, die *Hexabromhanfölsäure*, ist amorph und hat den Schmelzpunkt  $177^\circ$ . Nach der Analyse der Bromverbindungen kommt auch der Hanfölsäure die Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  zu.

K. Peters<sup>2)</sup> hat gefunden, daß die *Leinölsäure* als eine ungesättigte Säure von der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  angesehen werden muß. Die Säure wurde nach der Methode von Schüler<sup>3)</sup> mit der Abänderung dargestellt, daß das Baryumsalz nur einmal in Aether gelöst und hierauf die Säure isolirt wurde. Zur Darstellung des *Baryumsalzes*,  $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$ , wurde Leinölsäure in verdünntem Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak übersättigt und mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit kaltem Aether ausgezogen, sodann unter Alkohol im Wasserstoffstrome bei häufigem Schütteln und Wechseln des Alkohols acht Tage lang hingestellt. Erhitzt man 10 ccm Leinölsäure mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt  $127^\circ$ ) und 5 g amorphem Phosphor auf  $200$  bis  $210^\circ$ , so erhält man *Stearinsäure* vom Schmelzpunkt  $69^\circ$ .

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 637. — <sup>2)</sup> Daselbst S. 552. — <sup>3)</sup> JB. f. 1857, 358.

E. Painter<sup>1)</sup> lieferte zur Bereitung von ölsaurem Quecksilberoxyd<sup>2)</sup> die nöthigen Angaben.

A. Saytzev<sup>3)</sup> theilte Seine Untersuchung über die Oxydation der Olein- und Elaïdinsäure<sup>4)</sup> mit Permanganat ausführlich mit. Bei der unmittelbaren Oxydation der Oleinsäure (10 g) mit Kaliumpermanganat (10 g in 200 g Wasser) erhält man *Azelainsäure* in glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen. Die Oxydation der Oleinsäure in alkalischer Lösung wurde ausgeführt, indem Er zu der durch Schnee gekühlten Lösung von oleinsaurem Kali — dargestellt durch Eingießen von 168 g Oleinsäure in 1 Liter einer wässerigen Lösung von 50 g Aetzkali — allmählich 3 Liter einer 168 g Permanganat enthaltenden Lösung zusetzte. Das Oxydationsproduct, die *Dioxystearinsäure*,  $C_{17}H_{33}(OH)_2CO_2H$ , schmilzt bei 136,5°, erstarrt bei 119° und ist nicht in Wasser, leicht in heißem Weingeist löslich. Das *Natriumsalz*,  $C_{18}H_{35}O_4Na$ , und das *Kaliumsalz*,  $C_{18}H_{35}O_4K$ , wurden durch Sättigen der Säure mit wässerigen Lösungen der kohlensauren Salze und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Das *Calciumsalz*,  $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ca$ , ein weißer, krystallinischer Niederschlag, das *Baryumsalz*,  $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ba$ , eine körnige Fällung, das *Zinksalz*,  $(C_{18}H_{35}O_4)_2Zn$ , und das *Silbersalz* wurden durch Fällung der mit Weingeist versetzten Lösung des Natriumsalzes mit den entsprechenden Metallsalzen gewonnen. Wird eine ätherische Lösung der Jodstearinsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd verrieben, der Aether verjagt, das Silbersalz durch Salzsäure zersetzt und dann mit Alkohol ausgezogen, so erhält man die in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende *Oxystearinsäure*,  $C_{18}H_{35}(OH)O_2$ , vom Schmelzpunkte 83,5 bis 85,5° und Erstarrungspunkte 68 bis 63°. Die *Dioxystearinsäure* von Overbeck<sup>5)</sup>, welche durch Verreiben von Silberoxyd mit einer ätherischen Lösung des Bromides der Oleinsäure auf erwähnte Weise gewonnen wurde, ist mit der Säure von Saytzev identisch. Bei der Destillation unter

---

<sup>1)</sup> Pharm. J. Trans. [3] 16, 1050. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1443. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 300; Ber. (Ausz.) 1886, 20; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.) — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1444. — <sup>5)</sup> JB. f. 1866, 330.

gewöhnlichem Druck erleidet die Dioxystearinsäure tiefgehende Zersetzung; wird sie aber bei 100 bis 150 mm Druck destillirt, so kann aus der Hauptfraction die Säure  $C_{18}H_{34}O_3$  vom Schmelzpunkte 77 bis 79° und Erstarrungspunkte 69 bis 66° erhalten werden. Ihr *Natriumsalz*,  $C_{18}H_{33}O_3Na$ , krystallisirt in rhombischen Blättchen; das *Silbersalz*,  $C_{18}H_{33}O_3Ag$ , wird aus der Natriumsalzlösung durch Silbernitrat gefällt. — Die Oxydation der Elaïdinsäure wurde unter denselben Bedingungen wie die der Oelsäure ausgeführt und hierbei eine *isomere Dioxystearinsäure*,  $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ , vom Schmelzpunkte 99 bis 100° und Erstarrungspunkte 86 bis 85° gewonnen, welche sich auch durch ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether von der aus Oleïnsäure erhaltenen Säure unterscheidet. Das *Natriumsalz*,  $C_{18}H_{35}O_4Na$ , und das *Silbersalz*,  $C_{18}H_{35}O_4Ag$ , sind analysirt worden. Aus den beiden isomeren Säuren, der Oleïnsäure und der Elaïdinsäure, bilden sich also bei der Oxydation mittelst Permanganat, nach der Gleichung  $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{36}O_4$ , zwei isomere Dioxystearinsäuren.

Derselbe und M. Konst. Saytzev<sup>1)</sup> unterzogen ferner die *Oxystearinsäuren* verschiedener Abkunft einer eingehenden Prüfung. Zur Darstellung der Oxystearinsäure von Fremy wurde die aus Mandelöl gewonnene *Oleïnsäure* (100 g) bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt, dann allmählich, damit die Temperatur nicht über 35° steige, unter Umrühren mit Schwefelsäure (35 g von 66° B.) vermischt und die Mischung, nachdem sie 20 Stunden bei unter 0° gestanden, in Eiswasser gegossen. Aus dem abgeschiedenen, bald zu einer körnig-krystallinischen Masse erstarrenden Oel wurde die Oxystearinsäure mit Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt 83 bis 85° und der Erstarrungspunkt 68 bis 65° erreicht wurde. Die reine Oxystearinsäure scheidet sich aus Aether als krystallinisches Pulver, aus Alkohol in sechsseitigen Täfelchen aus; sie löst sich zu 8,78 Proc. in Alkohol und zu 2,3 Proc. in Aether bei 20°. Das *Natriumsalz*,  $C_{18}H_{35}O_3Na$ , wird beim Sättigen der alko-

<sup>1)</sup> Ber. (Ausz.) 1886, 541.

holischen Säurelösung mit Natriumcarbonat krystallisirt erhalten. Das *Calciumsalz* enthält 1 Mol. Wasser; das *Silbersalz*,  $C_{18}H_{33}O_2Ag$ , wird durch Fällern der alkoholischen Natriumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Oxystearinsäure entsteht *Monojodstearinsäure*, eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Reduction in Stearinsäure übergeht. Wird die Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  erwärmt, so entsteht eine mit der Oleinsäure isomere *Verbindung*,  $C_{18}H_{34}O_2$ , ein farbloser, in Wasser und Alkohol unlöslicher, in Aether leicht löslicher Syrup, welcher bei der stärksten Abkühlung flüssig bleibt. Brom und die Hübl'sche Flüssigkeit<sup>1)</sup> zeigen keine Einwirkung, mit alkoholischem Kali erwärmt liefert die Verbindung nur Oxystearinsäure.

Sie wird daher für das *Anhydrid*,  $\overline{O-C_{17}H_{34}CO-O-C_{17}H_{34}-CO}$ , der Oxystearinsäure angesehen. Das Anhydrid bildet sich auch beim Erwärmen der Oxystearinsäure mit verdünnter Schwefelsäure ( $86^\circ$  B. mit der gleichen Wassermenge), während bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure wahrscheinlich ein Gemisch dieses Anhydrides mit anderen ungesättigten Anhydriden entsteht. Die aus obiger Jodstearinsäure gewonnene Oxystearinsäure erwies sich als mit der Säure von Fremy<sup>2)</sup> identisch. Wird Jodstearinsäure (100 g) mit alkoholischem Kali [60 g KOH auf 200 g Alkohol (99 procentig)] einen Tag stehen gelassen, so erhält man außer der gewöhnlichen Oleinsäure noch eine isomere Säure, die *feste Oleinsäure*, vom Schmelzpunkt  $40$  bis  $45^\circ$ , welche sich mit Brom und Jod vereinigt und bei der Oxydation mit Permanganat eine bei  $78^\circ$  schmelzende *Dioxystearinsäure* liefert. Ihr *Natriumsalz*,  $C_{18}H_{33}O_2Na$ , und *Zinksalz*,  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ , wurden dargestellt. — Um die Bildung zweier verschiedener Oleinsäuren zu erklären, wird angenommen, dass der Jodstearinsäure die Structur  $CH_3-(CH_2)_{13}-CHJ-CH_2-CO_2H$ , der gewöhnlichen Oelsäure  $CH_3-(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2-CO_2H$  und der festen Oelsäure  $CH_3-(CH_2)_{13}-CH_2-CH=CH-CO_2H$  zukommt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1823. — <sup>2)</sup> S. 1406.

A. Ssabanejew<sup>1)</sup> berichtete über die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Oleïnsäure*. Die Oleïnsäure wurde aus dem Oel süßer Mandeln durch Verseifung mit alkoholischem Kali, Ueberführung der Kaliscife in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Zur weiteren Reinigung wurde das Ammonium- und dann das Baryumsalz bereitet, sowie daraus die freie Säure durch Oxalsäure abgeschieden. Sie schmilzt dann bei 14°. 1 Mol. der auf 6° abgekühlten Säure wurde mit 1 Mol. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,84) behandelt, und das Reactionsproduct nach eintägigem bis einwöchentlichem Stehen mit der doppelten Menge Wasser versetzt; hierbei entstanden zwei Schichten, eine untere, nur Schwefelsäure enthaltende, und eine obere Schicht, das Reactionsproduct, welches in einen in Wasser löslichen und unlöslichen Theil geschieden wurde. Das in Wasser unlösliche Product konnte mittelst Aether in einen festen und flüssigen Theil getrennt werden. Der feste Theil bestand aus *Oxystearinsäure*<sup>2)</sup> vom Schmelzpunkt 79°. 100 Thle. Alkohol (99 procentiger) lösen bei 19° 13,21 Thle. Säure und 100 Thle. Aether 5,6 Thle. Beim Behandeln der Säure mit Jod nach Hübl<sup>3)</sup> tritt keine Addition ein. Ihr *Aethylester* schmilzt bei 44°. Wird die Oxystearinsäure mit feuchtem Phosphortrijodid erwärmt, so erhält man Jodstearinsäure. Der flüssige, in Aether lösliche Antheil wurde durch Alkohol wieder in einen schwer und leicht löslichen Theil geschieden. Ersterer soll Oxystearinsäureanhydrid sein, letzterer erwies sich als ein Gemisch von Oxystearin- und Oelsäure. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct bestand aus *Sulfoxystearinsäure*,  $C_{17}H_{33}(OH, SO_3H)CO_2H$ , mit beigemengten Fettsubstanzen. Die Sulfosäure ist in Alkohol und Aether löslich, vereinigt sich nicht mit Jod und zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure. Das *Kupfersalz*,  $[C_{18}H_{33}(OH, SO_3, CO_2)Cu]_2Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$ , fällt auf Zusatz von Kupferacetat zur wässerigen Lösung des Baryumsalzes als hell-

<sup>1)</sup> Ber. (Ausg.) 1886, 239; Bull. soc. chim. [2] 46, 816 (Corresp.) — <sup>2)</sup> Siehe diesen JB. S. 1406. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1823.



blauer Niederschlag. Ssabanejew ermittelte ferner, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oleinsäure ungefähr 20 Proc. der Oleinsäure als Sulfosäure erhalten werden, daß 7 bis 5 Proc. der Reaction entgehen und gegen 70 Proc. in Oxystearinsäure und deren Anhydrid übergehen.

L. C. Reimer und W. Will<sup>1)</sup> haben einige Derivate der *Erucasäure* und *Brassidinsäure* dargestellt. Zur Gewinnung der *Erucasäure* wurde Rübol mit alkoholischem Kali verseift und die Lösung nach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure zersetzt. Löst man nun die ausgeschiedenen Fettsäuren in der dreifachen Menge Alkohol von 95 Proc. auf und kühlt die Lösung auf 0° ab, so scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen ab. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man sie rein. Sie schmilzt bei 34°. Zur Darstellung der *Brassidinsäure*,  $C_{22}H_{42}O_2$ , wurde das aus dem Rübol ausgeschiedene Fettsäurengemisch mit verdünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen erhitzt und sodann etwas Natriumnitrit eingetragen. Durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol ist die Säure rein. Das Glycerid der Brassidinsäure, das *Tri-Brassidin* wird gewonnen, wenn man 100 Thle. Rübol mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,2 und 1 Thl. Natriumnitrit allmählich mischt, die Mischung 24 Stunden lang stehen läßt, die krystallinisch erstarrte, mit heißem Wasser gewaschene Masse in Aether löst und die Lösung unter 0° abkühlt. Es scheiden sich dann kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 47° ab. Werden sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so schmelzen sie von Neuem bei 36°. Das Glycerid ist in Alkohol fast unlöslich, in Aether und Chloroform leicht löslich. Das Triglycerid der Erucasäure konnte nicht isolirt werden, wohl aber wurde das *Di-Erucin*,  $(C_{22}H_{41}O_2)_2(OH)C_3H_5$ , in dem „Stearin“ der Oelfabrikanten aufgefunden. Dasselbe ist eine gelblichweifse, talgartige Masse, welche sich öfter in den Fässern mit Rübol, bei längerem Lagern derselben, absetzt. Diese Masse wurde in möglichst wenig Aether gelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, wobei sich farblose Krystalle abschieden. Durch noch-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3320.

malige Behandlung mit Aether und Alkohol erhält man dieselben rein. Das Di-Erucin bildet seidenglänzende Krystalle, welche bei  $47^{\circ}$  schmelzen und in Aether und Ligroin leicht löslich, auch in heißem Wasser löslich, in kaltem dagegen fast unlöslich sind. *Di-Brassidin*,  $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$ , wird durch Behandeln des Di-Erucins mit Salpetersäure und Natriumnitrit in der oben beschriebenen Weise gewonnen. Es schießt aus Aether, in welchem es schwieriger als Di-Erucin löslich ist, in schwach glänzenden Krystallen an. Die Aethyläther der Eruca- und Brassidinsäure wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Säuren erhalten. *Erucasäure-Aethyläther*,  $C_{32}H_{41}O_2(C_2H_5)$ , ist ein farb- und geruchloses Oel, welches über  $360^{\circ}$  unzersetzt siedet und bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Der *Brassidinsäure-Aethyläther*,  $C_{32}H_{41}O_2(C_2H_5)$ , krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt  $29$  bis  $30^{\circ}$ . Er siedet unzersetzt über  $360^{\circ}$ . Die Anhydride der beiden Säuren werden erhalten, wenn man gleiche Moleküle Säure und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade zusammenschmilzt. Das *Erucasäureanhydrid*,  $C_{44}H_{82}O_3$ , ist ein in Alkohol schwer lösliches Oel, welches in einer Kältemischung zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich ist. *Brassidinsäureanhydrid*,  $C_{44}H_{82}O_3$ , bildet glänzende Tafeln, welche bei  $28$  bis  $29^{\circ}$  schmelzen, sowie in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether und Benzol leicht löslich sind. Die Amide der beiden Säuren entstehen beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherischen, gut gekühlten Lösungen der Anhydride. Das *Erucasäureamid*,  $C_{32}H_{41}O(NH_2)$ , erscheint in farblosen, bei  $84^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, welche in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich sind. Das *Brassidinsäureamid*,  $C_{32}H_{41}O(NH_2)$ , schmilzt bei  $90^{\circ}$  und zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorige Amid, nur im Allgemeinen eine geringere Löslichkeit. Das *Erucasäureanilid* läßt sich aus dem Anhydride oder aus der Säure durch Kochen mit Anilin darstellen und ist eine bei  $55^{\circ}$  schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol. Das *Brassidinsäureanilid*.

$C_{28}H_{47}NO$ , schmilzt bei  $78^{\circ}$ . Durch Destillation der Kalksalze der beiden Säuren sind entsprechende *Ketone*, krystallinische, in Alkohol sehr schwer lösliche Substanzen, erhalten worden.

Ph. Brunner<sup>1)</sup> hat die Untersuchung über die *Diundecylensäure*,  $C_{22}H_{40}O_4$ <sup>2)</sup> fortgesetzt. Die Säure schmilzt bei  $29$  bis  $30^{\circ}$  und siedet bei  $275^{\circ}$  (15 mm Druck). Das *Baryumsalz*,  $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ba$ , und das *Calciumsalz*,  $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ca$ , werden aus der Ammoniaksalzlösung gefällt. Mit Brom bildet die Säure die *Verbindung*  $C_{22}H_{40}Br_2O_4$ , ein farbloses Oel. Erhitzt man die Diundecylensäure mit Kalilauge auf  $120$  bis  $130^{\circ}$ , so erhält man ungefähr  $\frac{1}{2}$  der Gesamtmenge an Undecylensäure (Siedepunkt  $164$  bis  $165^{\circ}$  bei 15 mm Druck). Die Diundecylensäure ist somit als eine Undecylenoxyundecylsäure,  $CH_2=CH-(CH_2)_8-CO-O-(CH_2)_{10}-CO_2H$ , aufzufassen. Leitet man Jodwasserstoff in verflüssigte Undecylensäure bis zur vollständigen Sättigung, so entsteht *Monojodundecylsäure*,  $C_{11}H_{21}JO_2$ , eine farblose, bei  $24^{\circ}$  schmelzende krystallinische Substanz. Bromwasserstoff liefert analog *Monobromundecylsäure*,  $C_{11}H_{21}BrO_2$ , einen bei  $35^{\circ}$  schmelzenden Körper. Die ätherische Lösung der Jodundecylsäure reagiert schon in der Kälte auf undecylensaures Silberoxyd. Destillirt man nach dem Verjagen des Aethers den Rückstand, so geht zwischen  $274$  bis  $276^{\circ}$  *Diundecylensäure*,  $C_{22}H_{40}O_4$ , über, welche bei  $29$  bis  $30^{\circ}$  schmilzt, bei  $274$  bis  $275^{\circ}$  (15 mm Druck) siedet und demnach mit der aus Undecylensäure durch Polymerisation in der Wärme entstandenen Diundecylensäure identisch ist. — F. Krafft<sup>3)</sup> fand, daß auch der bei der Ricinusöldestillation zurückbleibende, kautschukähnliche Körper zum Theil durch Polymerisation der Undecylensäure entsteht. Wird dieser Körper mit alkoholischem Kali während mehrerer Stunden im Autoclaven bei circa  $160^{\circ}$  verseift und die abgeschiedene Säure destillirt, so geht zuerst Undecylensäure über. Außerdem erhält man noch eine bei  $230$  bis  $240^{\circ}$  (15 mm Druck) übergehende Säure.

J. Beckenkamp<sup>4)</sup> machte Mittheilung über den Einfluß

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2224. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1464. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2228. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 169.

des Wasser- und Alkoholgehaltes auf die geometrischen Formen der *Cholsäure*. Sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen und die verschiedenen alkoholhaltigen Krystalle der Cholsäure gehören dem rhombischen Systeme an. Die freie Cholsäure scheidet sich aus heißem Wasser in mikroskopischen Prismen, dagegen aus Butylalkohol in schönen, dicken Tafeln aus. Die Säure ohne Wasser und, ohne Alkohol ist auffallend hemiëdrisch und hemimorph. Die Cholsäure mit Wasser,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot H_2O$ , liefert, aus verdünnter Essigsäure krystallisirend, meist nadel-förmige, hemiëdrische und hemimorphe Krystalle. Cholsäure mit *Methylalkohol*,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot CH_3OH$ , erscheint in sphendisch-hemiëdrischen Krystallen, Cholsäure mit *Aethylalkohol*,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot C_2H_5OH$ , in Kryställchen. Die Krystalle der Cholsäure mit *Propylalkohol*,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot C_3H_7OH$ , zeigen außer der Pyramide noch das Brachydoma. Cholsäure mit *Allylalkohol*,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot C_3H_5OH$ , und mit *Aethylenglycol*,  $C_{20}H_{40}O_3 \cdot C_2H_4(OH)_2$ , hatten dieselbe Form einer rhombischen Pyramide. Auf das Axen-verhältniß hat der Eintritt von Wasser keinen nennenswerthen Einfluß; der Eintritt von Alkohol bewirkt eine merkbare Veränderung und zwar bis zum Propylalkohol eine continuirliche in der Weise, daß das Verhältniß  $a : c$  nahezu constant bleibt, während sich das Verhältniß  $b : c$  der Einheit nähert.

#### Säuren der aromatischen Reihe.

S. Gabriel<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Versuche über die Einwirkung von *Salpetrig-* und *Untersalpetersäure* auf *ungesättigte Verbindungen* fortgesetzt. Sättigt man Eisessig (10 Thle.), worin *Aethindiphtalid* (1 Thl.) aufgeschlämmt ist, mit salpetriger Säure und erwärmt unter weiterem Durchleiten desselben Gases auf dem Wasserbade, so gehen die gelben Krystalle des Aethindiphtalids

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 836. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1504.

in Lösung und es scheiden sich feine, wasserhelle Nadeln von *Aethindiphtaliddinitrür*,  $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_6H_4(-CO-, \overline{O})-\overline{C}(NO_2)-CH(NO_2)-CH=\overline{C}-\overline{O}-CO-)C_6H_4$ , aus. Dieselben lösen sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht oder fast nicht, färben sich oberhalb  $140^\circ$  gelb und verwandeln sich bei etwa  $160^\circ$  unter heftigem Schäumen in eine starre, gelbe Masse. Beim Erhitzen mit Nitrobenzol oder Eisessig werden sie gelöst, indem sie unter Entwicklung brauner Dämpfe in *Mononitroäthindiphtalid* übergehen:  $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_{18}H_9O_4(NO_2) + HNO_2$ . Die letztere Verbindung ist auch in der essigsäuren Mutterlauge der obigen enthalten und wird daraus durch Alkohol abgeschieden. Sie bildet feine, schwefelgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Eisessig, spurenweise in heißem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol, aus dem sie in derben, gelben Nadeln krystallisirt. Sie bräunt sich oberhalb  $220^\circ$  und schmilzt bei  $240^\circ$  unter heftigem Schäumen. Sie löst sich in heißer Kalilauge, in alkoholischer mit violettrother Farbe. Wenn man bei der Darstellung von *Aethindiphtalid* <sup>1)</sup> die Mischung von Bernsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat statt auf  $210$  bis  $220^\circ$  längere Zeit auf  $250$  bis  $260^\circ$  erhitzt, so entsteht *Aethylidenphtalid*,  $C_6H_4=[-C(=CH-CH_3)-O-CO-]$  [Rosers<sup>2)</sup> *Phtalyläthyliden*], welches aus dem Product durch Wasserdampf ausgetrieben werden kann. Es ähnelt sehr dem Methylenphtalid, ist jedoch in Petroläther löslich und wird daraus in bei  $63$  bis  $64^\circ$  schmelzenden Krystallen erhalten. Durch Sättigen einer Lösung des Körpers in Benzol mit Untersalpetersäure (mit salpetriger Säure wird nur eine amorphe Substanz erhalten), Verdunsten und Vermischen des verbleibenden Oeles mit 3 Vol. Alkohol werden Krystalle von *Aethylidenphtaliddinitrür*,  $C_6H_4=[-C(NO_2, CHNO_2-CH_3)-O-CO-]$ , erhalten. Es bildet, aus heißem Alkohol umkrystallisirt, kleine, wasserhelle Säulen, welche um  $90^\circ$  schmelzen. Durch zweistündiges Erwärmen von Aethylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  wird *Propiophenon-o-carbonsäureamid*,  $C_2H_5-CO-C_6H_4-CO-NH_2$ , erhalten.

<sup>1)</sup> Dieselbe wird genauer angegeben. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1487.

Es krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, die gegen  $150^{\circ}$  sintern, bei  $159^{\circ}$  schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform lösen. — Erhitzt man *Aethylendibenzoyldicarbonsäure*,  $C_{18}H_{14}O_6 = (COOH-C_6H_4-CO-CH_2-)_2$ , mit (5 Thln.) alkoholischem Ammoniak etwa sieben Stunden lang auf  $100^{\circ}$ , concentrirt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und säuert an, so wird eine zweibasische Säure,  $C_{18}H_{13}NO_4 (= C_{18}H_{14}O_6 + NH_3 - 2H_2O)$ , zuerst als gelbe Emulsion, dann in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden. Dieselben schmelzen bei  $230$  bis  $232^{\circ}$ , lösen sich leicht in heißem Alkohol, wenig in heißem Eisessig und Aether, sehr wenig in Chloroform und kaum in den sonstigen Lösungsmitteln. Da die Säure wahrscheinlich die beiden Carboxyle noch enthält, so ist sie vielleicht eine *Pyrroldibenzoësäure*,  $(CO_2H-C_6H_4-C=CH-CH=C$



$-C_6H_4-COOH?)$ . Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Eisessig vertheilte Säure wird eine Verbindung  $C_{18}H_{16}N_2O_3$  erhalten, die aus siedendem Eisessig in kleinen, hellgelben, rhombischen Täfelchen krystallisirt, bei  $210^{\circ}$  unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, sich schwer in heißem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und noch schwerer in den sonstigen Lösungsmitteln löst. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Nitrosoreaction.

J. U. Nef<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchung über *Benzochinon-carbonsäuren* fortgesetzt und im Zusammenhange mitgetheilt. Wir ergänzen zunächst das frühere Réferat nach der ausführlichen Mittheilung in einigen Punkten. Zur Oxydation des Durols zu *Durylsäure* werden auf 20 g Durol 500 ccm der Salpetersäure von angegebener Stärke angewandt. *Diamidodurylsäure* giebt, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt, ein *Acetyl-derivat*, welches aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt  $275^{\circ}$  gefällt wird. Das *Silbersalz des Durylsäurechinons*,  $C_6O_4(CH_3)_3CO_2Ag$ , fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 516; Ann. Chem. 237, 1. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1526, 1528 u. 1669.

Silbérnitrat in goldgelben Nadeln aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter lösen und beim Erhitzen verpuffen. Durch Stehen desselben mit einer ätherischen Jodäthyllösung wird der *Durylsäurechinonäthyläther*,  $C_6O_2(CH_3)_3CO_2C_2H_5$ , gewonnen, welcher aus Ligroïn in gelben, bei  $51^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und unzersetzt sublimirt. *Dioxydurylsäure* wird aus der Chinonsäure besser als mit Zinkstaub mit schwefliger Säure dargestellt, welche die Umwandlung schon in der Kälte bewirkt, ohne die Chinonsäure aufzulösen. Die aus schwefliger Säure umkrystallisirte Säure schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und besitzt einen charakteristischen, süßlichen Geruch. Die alkalische Lösung färbt sich erst allmählich durch gelb und roth rothviolett. *Dioxydurylsäureäthyläther*,  $C_6(OH)_2(CH_3)_3COOC_2H_5$ , wird durch Digestion des Chinonsäureäthers (s. oben) mit concentrirter schwefliger Säure bei  $60^\circ$  gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, bildet er farblose, spießige Nadeln vom Schmelzpunkt  $109^\circ$  und schwach süßlichem Geruch. In Ligroïn ist er nicht löslich. Die alkalische Lösung ist farblos, wird aber beim Erwärmen in Folge der Verseifung violett. Eisenchlorid oxydirt ihn unter schwacher Grünfärbung zum Durylchinonsäureäther, ebenso Salpetersäure. Wird Durylsäurechinon mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf dem Wasserbade (eine halbe Stunde) erwärmt, so geht es unter Kohlensäureentwicklung quantitativ in *Mononitropseudocumolchinon*,  $C_6O_2(CH_3)_3NO_2$ , über, welches auf Zusatz von Wasser in goldgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $113^\circ$  ausfällt. Dasselbe ist eines der beständigsten Chinone und wird durch langes Kochen mit concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen. Es sublimirt leicht, hat schwachen Chinongeruch und löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, nicht in Wasser oder Alkalien. Durch Erhitzen mit concentrirter schwefliger Säure und etwas Alkohol auf  $100^\circ$  wird es in *Mononitropseudocumolhydrochinon*,  $C_6(OH)_2(CH_3)_3NO_2$ , übergeführt, das beim Erkalten in langen, goldgelben Spießsen auskrystallisirt. Aus Aether krystallisirt letzteres in breiten, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $106^\circ$ , es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform



und Eisessig, etwas auch in heißem Wasser. Durch Natronlauge wird es blauviolett gefärbt und mit schwach grünlichgelber Farbe gelöst; Eisenchlorid sowie concentrirte Salpetersäure führen es in das Chinon über. — Die dreibasische Säure, *Methyl-p-dinitro-trimellithsäure*,  $C_6(NO_2)_2(CH_3)(CO_2H)_3$ , die neben Dinitropyromellithsäure bei der Oxydation von Dinitrodurylsäure entsteht, ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich, aber in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether; aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt sie in Nadelchen. Sie bildet ein in Wasser zerfließliches *Kalksalz*. Basisches Bleiacetat giebt mit dem neutralen Ammonsalz ein schön gelbes *basisches Bleisalz*. Das *Silbersalz* wird nur durch längeres Kochen mit Silbernitrat gefällt; es bildet schwer lösliche, gelbe Krystallblätter. — Die bisher <sup>1)</sup> für Azopyromellithsäureäther gehaltene Substanz ist nunmehr als *Diamidopyromellithsäureäther*,  $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$ , erkannt und zwar besonders durch die Bildung einer *Diacetylverbindung*,  $C_6(NHCOCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_4$ , welche sich bei vier- bis fünfständigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° bildet; aus heißem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°. — *Chinontetracarbonsäure-Aethyläther* (*Pyromellithsäure-chinonäthyläther*),  $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_4$ , wird durch Behandlung von Diamidopyromellithsäureäther (5 g) mit (40 ccm) Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) in der Kälte erhalten. Beim Eingießen in Wasser fällt das Chinon in goldgelben Nadeln aus; aus Alkohol unkrystallisirt schmilzt es bei 148 bis 149°. Es ist geruchlos, sublimirbar, sehr beständig gegen Salpetersäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in warmem; salzsaures Hydroxylamin wirkt nur reducirend. Durch Verseifung entsteht Dioxypyromellithsäure. Die gelbe Lösung des Pyromellithsäure-chinonäthers in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt und blau fluorescirend; auf Zusatz von Wasser scheidet sich *Dioxy-pyromellithsäure-Aethyläther* (*Hydrochinontetracarbonsäureäther*),  $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$ , in Nadeln aus. Derselbe krystallisirt in hellgelben, bläulich schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis

<sup>1)</sup> Auch noch in der Mittheilung in Ber. 1886, 516.

128°, sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig zu rein blau fluorescirenden Lösungen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün. Salpetersäure (1,4) führt die Substanz beim Erwärmen in das Chinon über. Bromdampf ist ohne Einwirkung. Verdünnte Natronlauge löst sie unverändert mit gelber Farbe, concentrirte scheidet ein tief zinnoberrothes Natriumsalz aus (ebenso Natriumäthylat in ätherischer Lösung). Warme Natronlauge wirkt verseifend. Die Substanz zeigt demnach grofse Aehnlichkeit mit dem Chinondihydrodicarbonsäureäther (p-Dioxyterephthalsäureäther). Die durch Verseifung des Aethers erhaltene *Dioxy-pyromellithsäure* (*Hydrochinontetracarbonsäure*),  $C_6(OH)_2(COOH)_4$ , krystallisirt aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in schwach gelben, breiten Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, noch 1½ Mol. Wasser enthalten, das sich nicht ohne Zersetzung durch Erhitzen austreiben läfst. Sie ist in Wasser, besonders heifsem, ziemlich leicht löslich, in den meisten Lösungsmitteln schwer. Die Lösungen sind gelb mit grüner Fluorescenz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv und rein blau gefärbt, die Färbung bleibt tagelang. Ihre Salze zeigen in Lösung gelbe Farbe mit grünlicher Fluorescenz. Das *Silbersalz*,  $C_6(OH)_2(COOAg)_4$ , ist ein citronengelber, flockiger Niederschlag; trocken ist es lichtbeständig. Das *Bleisalz* bildet einen hellgelben, flockigen, das *Baryumsalz* einen gelblichen, körnigen Niederschlag. Charakteristisch ist das *Natriumsalz*, welches beim Kochen der Säure mit concentrirter Natronlauge in gelblichen Prismen ausfällt, die in Natronlauge selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich sind. Die Dioxy-pyromellithsäure kann durch Oxydationsmittel nicht in die entsprechende Chinontetracarbonsäure übergeführt werden (es wird an analoge Fälle erinnert). Sowie der p-Dioxyterephthalsäureäther durch Reductionsmittel in ein Derivat des Hexamethylens, den Succinylobernsteinsäureäther, verwandelt wird, so der Dioxy-pyromellithsäureäther in den *p-Diketo-hexamethylentetracarbonsäure-Äthyläther*,  $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4$ . Zu einer concentrirten, heifsen, alkoholischen Lösung des ersteren (2 g) wird viel Zinkstaub (10 g) zugesetzt und dann unter starkem Umschütteln concentrirte

Salzsäure; aus dem Filtrat wird die neue Substanz durch Zusatz von Wasser in farblosen Nadeln abgeschieden. Sie wird auch erhalten durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von *Diamidopyromellithsäure-Aethyläther* mit Zinkstaub und verdünnter (1 : 1) Schwefelsäure:  $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2H + 2H_2O = C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2NH_3$ . Die in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln enthalten Krystallwasser und schmelzen darin bei 94°; bei 110° entweicht das Wasser und die Substanz wird hart und körnig; sie schmilzt nunmehr bei 142 bis 144° und ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der ätherischen Lösung fällt Natriumäthylat zuerst ein farbloses, bei weiterem Zusatz ein blaß rosafarbenes Salz. Kalilauge löst den Aether mit gelber Farbe, Säuren fällen ihn unverändert aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung kirschroth. Brom in Schwefelkohlenstoff führt die Substanz alsbald glatt in Hydrochinontetracarbonsäureäther über. Die Gegenwart von Ketongruppen wird durch die Reaktionsfähigkeit des Körpers mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammoniak bewiesen; die hierbei entstehenden Producte gleichen im Allgemeinen den aus Succinylbernsteinsäureäther erhaltenen. Eine am Schlusse angefügte Tabelle läßt noch deutlicher die Aehnlichkeit der Eigenschaften der nachstehenden vier Paare erkennen: Succinylbernsteinsäureäther und p-Diketoexamethylentetracarbonsäureäther, p-Dioxyterephthalsäureäther<sup>1)</sup> und Dioxypyromellithsäureäther, p-Dioxyterephthalsäure und Dioxypyromellithsäure, p-Diamidoterephthalsäureäther<sup>2)</sup> und Diamidopyromellithsäureäther.

A. Hantzsch<sup>3)</sup> hat eine allgemeine *Synthese* der höher molekularen *Furfurankörper* aufgefunden, welche in der Einwirkung von *Monochloracetessigäther* auf *Phenole* resp. *Natriumphenolate* besteht. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem z. B. beim gewöhnlichen Phenol zunächst *Phenoxyacetessigäther* gebildet wird:  $C_6H_5(ONa) + CH_3-CO-CHCl-COOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5-O-CH(COCH_3)-COOC_2H_5$ , aus welchem dann durch

<sup>1)</sup> Baeyer, dieser JB. S. 1393. — <sup>2)</sup> Dasselbst. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1290.

Condensation des Furfuranderivats,  $C_6H_4=[-O_{[1]}-C(COOC_2H_5)=C_{[2]}(CH_3)-]$ , entsteht. Als das einfachste Glied dieser Reihe ist das von Fittig und Ebert<sup>1)</sup> entdeckte und von Rössing<sup>2)</sup> aus Aldehydphenoxylessigsäure dargestellte *Cumaron*,  $C_6H_4=[-O_{[1]}-CH=CH_{[2]}-]$ , anzusehen, während die *Cumarilsäure* als *Cumaron- $\alpha$ -carbonsäure*,  $C_6H_4=[O_{[1]}-C(COOH)=CH_{[2]}-]$ , erscheint. Das obige Furfuranderivat ist demgemäss als  $\beta$ -*Methylcumaron- $\alpha$ -carbonsäureäther* oder  $\beta$ -*Methylcumarilsäureäther* zu bezeichnen. Zu seiner Darstellung wird absolut trockenes Phenolnatrium (am besten bereitet durch Lösen von Phenol in der berechneten Menge Natriumäthylat und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110°) mit der entsprechenden Menge Chloracetessigäther event. unter Kühlung zusammengebracht, die dicke, rothe Flüssigkeit in Wasser gegossen und in ätherischer Lösung mehrmals gewaschen. Das von Aether befreite dunkle Oel besteht wesentlich aus Phenoxyacetessigäther, es ist nicht krystallisirbar und nicht unzersetzt destillirbar. Löst man es unter Kühlung in (dem gleichen Volum) concentrirter Schwefelsäure und gießt nach einigen Stunden in Wasser, so scheidet sich  $\beta$ -*Methylcumarilsäureäther* als Oel aus, welches aus der ätherischen, durch kohlensaures Kali getrockneten Lösung allmählich krystallisirt. Aus Benzol erscheint der Aether in grossen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 51°. Er siedet unzersetzt bei 290° (uncorr.). Durch alkoholisches Kali wird er schnell verseift.  $\beta$ -*Methylcumarilsäure*,  $C_8H_7O(CH_3)COOH$ , krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol beim Verdunsten in kurzen, glänzenden Prismen, sublimirt, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt, zerfällt aber, schnell erhitzt oder beim Schmelzen (188 bis 189°), in Kohlensäure und Methylcumaron. *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_7O_3K \cdot H_2O$ , scheidet sich nach dem Verseifen des Aethers beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln aus. Bei 110° wird es wasserfrei. *Ammoniumsalz*,  $C_{10}H_7O_3(NH_4) \cdot H_2O$ , rosettenartig gruppirte Nadeln, verliert bei 110° neben dem Wasser alles Ammoniak. *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_7O_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Krystallen, wird bei

1) JB. f. 1882. 954. — 2) JB. f. 1884, 1041.

130° wasserfrei. *Silbersalz*,  $C_{10}H_7O_3Ag$ , krystallinisch, aus viel kochendem Wasser in mikroskopischen Prismen erhältlich.  $\beta$ -Methylcumaron,  $C_9H_8O=C_6H_4=[-O_{[1]}-CH=C_{[9]}(CH_3)-]$ , entsteht aus  $\beta$ -Methylcumarilsäure durch Destilliren oder Erhitzen mit Kalk. Es riecht ähnlich wie Naphtalin, jedoch angenehmer, siedet bei 188 bis 189° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ist es indifferent. Durch Oxydationsmittel wird es total verbrannt. — Das oben erwähnte directe Reactionsproduct von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther scheidet, in Kalilauge gelöst, in der Kälte langsam, rasch beim Kochen, perlmutterglänzende Schuppen von *phenoxylessigsäurem Kali*,  $C_6H_5-O-CH_2-COOK$ , ab, woraus hervorgeht, daß jenes Product wirklich Phenoxyacetessigäther enthält. Auch erhält man die Phenoxylessigsäureäther durch eine ganz analoge Reaction, nämlich Umsetzung von Natriumphenolaten mit Chloressigäther.

A. Hantzsch und E. Lang<sup>1)</sup> haben sodann zum weiteren Nachweise, daß die Cumarilsäure und die im vorigen Artikel beschriebene  $\beta$ -Methylcumarilsäure wirklich homologe Körper seien, nach den zu jeder dieser beiden Säuren führenden synthetischen Methoden eine Dimethylcumarilsäure dargestellt und die so erhaltenen Substanzen identisch gefunden. Nach der Methode von v. Pechmann und Duisberg<sup>2)</sup> kann aus p-Kresol und Acetessigäther *Dimethylcumarin*,  $_{[1]}CH_3-C_6H_3=[-O_{[4]}-CO-CH=C_{[8]}(CH_3)-]$ , leicht und glatt erhalten werden. Durch Behandlung desselben mit Brom wird das *Monobromdimethylcumarin*,  $C_7H_6=[-O-CO-CBr=C(CH_3)-]$ , und durch Eintragen des letzteren in heiße, alkoholische Kalilauge das Kaliumsalz der *Dimethylcumarilsäure*,  $C_9H_4(CH_3)_2O_3$ , erhalten. Andererseits wurde durch Reaction von p-Kresolnatrium auf Chloracetessigäther und Condensation des Productes ein *Dimethylcumaroncarbonsäureäther* vom Schmelzpunkt 55° und Siedepunkt 298 bis 300° und durch Verseifung desselben die entsprechende Säure dargestellt. Diese erwies sich als identisch mit der vorstehenden Dimethylcumarilsäure. Beide Säuren krystallisiren aus Alkohol in kurzen Prismen

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1298. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, 1065.

oder Tafeln, welche bei 224 bis 225° ohne Zersetzung schmelzen, aber bei etwas höherer Temperatur langsam Kohlensäure entwickeln. Sie geben mit Schwermetallsalzen dieselben Fällungen. Durch Erhitzen des Natronsalzes mit Kalk wird *Dimethylcumaron*,  $C_8H_4(CH_3)_2O$ , als indifferentes, unter 728 mm Druck bei 210° siedendes Oel erhalten. Bezüglich der Leichtigkeit dieser Spaltung steht die Dimethylcumarilsäure somit zwischen der unzer setzt destillirbaren Cumarilsäure und der schon beim Schmelzen sich spaltenden  $\beta$ -Methylcumarilsäure.

A. Hantzsch und G. Pfeiffer<sup>1)</sup> haben die von Ersterem aufgefundenene Methode zur Synthese von Furfuranderivaten<sup>2)</sup> zur Darstellung von *Furfurankörpern der Phenanthrenreihe* angewendet. Die Condensation zwischen Chloracetessigäther und  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtolnatrium verläuft glatter als mit Phenol und in denselben beiden Phasen. Man erhält reichlich 35 Proc. der berechneten Menge an *Methylnaphtofurfurancarbonsäureäther*<sup>3)</sup>,  $C_{10}H_6 = [-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]$ , und zwar je einen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol. Beide krystallisiren aus Alkohol in glänzenden, flachen Nadeln von gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz; sie werden sehr leicht verseift; die beiden Säuren zerfallen partiell schon beim Erhitzen, glatt bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäure und Methylnaphtofurfuran. Der  $\alpha$ -Aether schmilzt bei 108°. Die *Methyl- $\alpha$ -naphtofurfurancarbonsäure*,  $C_{12}H_6O(CH_3)_2COOH_\alpha$ , krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Täfelchen, aus Eisessig oder Essigäther in strahlig vereinigten, flachen Nadelchen. Von Wasser wird sie kaum, von anderen Medien schwer gelöst. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch Säuren gelatinös gefällt. Sie schmilzt bei 243 bis 245° unter Schwärzung und partieller Zersetzung. Die Salze sind schwer löslich mit Ausnahme der Alkalisalze; diese und die der alkalischen Erden krystallisiren in Nadeln, die übrigen sind amorph. *Methyl- $\alpha$ -naphtofurfuran*,  $C_{12}H_7(CH_3)O$ , wird am bequemsten er-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1891. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1418. — <sup>3)</sup> Dieser Bezeichnung liegt das Princip zu Grunde, die complicirteren Furfurankörper nach dem mit dem Furfuranringe verbundenen aromatischen Ringe zu benennen; das Cumaron wäre hiernach als *Benzofurfuran* zu bezeichnen.

halten, indem man Methyl- $\alpha$ -naphtofurfurancarbonsäureäther mit überschüssigem alkoholischem Kali zur Trockne eindampft und trocken destillirt. Es bleibt lange flüssig und scheidet sich auch aus der Lösung zunächst als Oel ab. Einmal erstarrt, schmilzt es bei 34 bis 35° und siedet bei 297 bis 299° (uncorr.). Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, riecht aromatisch, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und verharzt allmählich. Silberlösung reducirt es beim Kochen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett; durch Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche durch Alkalien gelbbraun, durch Säuren wieder grün wird. — Methyl- $\beta$ -naphtofurfurancarbonsäureäther<sup>1)</sup> schmilzt bei 100°, die zugehörige Säure bei 253 bis 254°. Ihr Natriumsalz,  $C_{14}H_9O_2Na \cdot 4H_2O$ , krystallisirt in glänzenden, bläulich fluorescirenden Nadeln. Das daraus nach Obigem gewonnene Methyl- $\beta$ -naphtofurfuran erstarrt leichter als die  $\alpha$ -Verbindung und schmilzt bei 59°; seine schwefelsaure Lösung wird beim Erhitzen rein blau.

A. Hantzsch<sup>2)</sup> versuchte, wiewohl ohne Erfolg, den Furfuransauerstoff in aromatischen Furfuranderivaten mittelst Phosphorpentasulfid und Ammoniak durch Schwefel resp. Imid zu ersetzen. Wird Methylcumarilsäureäther vorsichtig mit Phosphorpentasulfid erwärmt, so wird er in Methylthiocumarilsäureäther,  $C_9H_4O(CH_3)COSC_2H_5$ , umgewandelt, welcher sich bei der Behandlung des Productes mit Wasser in feinen, gelben Nadeln ausscheidet. Durch Aufnehmen in Aether gereinigt, bildet er glänzende, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird Methylcumarilsäure regenerirt. Aus Cumarilsäureäther (aus Cumarilsäure auf übliche Weise erhalten, Schmelzpunkt 27°, Siedepunkt 274° bei 720 mm Druck), Methylcumaron oder Methyl- $\alpha$ -naphtofur-

<sup>1)</sup> Wegen der Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit den  $\alpha$ -Körpern hält H. die aus  $\beta$ -Naphtol erhaltenen für Abkömmlinge des  $\beta$ -Naphto- $\alpha$ -Furfurans, welches, wie das  $\alpha$ -Naphtofurfuran, dem Phenanthren analog constituirt ist, während das  $\beta$ -Naphto- $\beta$ -Furfuran dem Anthracen entsprechen würde. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2400.



*furan* konnte durch Phosphorsulfid kein wohl definirtes Reactionsproduct erhalten werden. Von überschüssigem alkoholischem Ammoniak (zweckmässig unter Zusatz von Chlorzink) wird Methylcumarilsäureäther erst bei 250 bis 300° angegriffen, und zwar unter Bildung von *Methylcumarilamid*,  $C_8H_4O(CH_3)CONH_2$ , welches aus heissem Wasser in kleinen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch in solchen Furfuranderivaten, welche kein Carbäthoxyl mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom *nicht* durch Imid ersetzt, selbst Methyl- $\beta$ -naphtofurfuran wird von alkoholischem Ammoniak bei 300° nicht angegriffen.

Nach Demselben<sup>1)</sup> reagiren wie Phenol auch die *mehrwertigen Phenole* in Form ihrer Natriumverbindungen auf *Monochloracetessigäther*, d. h. unter Bildung von zunächst Phenoxylacetessigäther, sodann Furfurancarbonsäureäther. Jedoch können hier Complicationen eintreten theils durch Anlagerung *mehrerer* Furfuranringe an den Benzolkern, theils durch verschiedene *Art* der Anlagerung, und zwar entstehen bei der Einwirkung von Resorcinnatrium auf Chloracetessigäther diese verschiedenen Producte neben einander, gleichviel, welches Mengenverhältniss angewendet war. Zur Gewinnung der *Oxycumaronderivate* empfiehlt es sich gleichwohl, gleiche Moleküle auf einander wirken zu lassen. Zu 1 Atom in Alkohol gelöstem Natrium fügt man 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Chloracetessigäther, kocht bis zum Eintritt neutraler Reaction auf dem Wasserbade und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand enthält schon das fertige Furfuranderivat, den *m-Oxymethylcumarilsäureäther*,  $C_8H_3(OH)_{[1]}=[-O_{[3]}-C(COOC_2H_5)=C_{[4]}(CH_3)-]$ , so dass hier also die Condensation ohne Anwendung von Schwefelsäure verläuft. Der in verschiedener Weise aus dem Rückstande isolirbare Körper bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178°, ist leicht in Aether, weniger in Alkohol, noch weniger in Benzol löslich. In wässerigen Alkalien löst er sich leicht zu einer bei hinreichender Verdünnung hellblau fluorescirenden Flüssigkeit; bei längerem Stehen, schneller beim Kochen verschwindet die Fluorescenz unter gleichzeitiger Verseifung des Aethers.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2927.

Die freie *m*-Oxymethylcumarilsäure,  $[C_8H_7O(OH, CH_3, COOH)]_2 \cdot H_2O$ , bildet in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, die bei  $110^\circ$  wasserfrei werden und bei  $226^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Das *m*-Oxymethylcumaron,  $C_8H_7(OH)O(CH_3)$ , wird aus der Säure durch schnelle Destillation erhalten. Es bildet blendend weiße Nadeln, riecht naphtolähnlich, schmilzt bei  $96$  bis  $97^\circ$  und krystallisirt am besten aus Benzol oder heißem Wasser, da es in Aether und Alkohol zu leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich sehr leicht, mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und färbt sich an der Luft allmählich grün. Alle diese Oxycumaronkörper geben, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt (der Aether erst stark erhitzt), eine violette Färbung. Sie gehören zur Meta-reihe, weil der Oxymethylcumarilsäureäther bei nochmaliger Behandlung mit Natriumäthylat und Chloracetessigäther (dann Schwefelsäure) die beiden isomeren Difurfuranderivate (s. weiter unten) giebt; die isomeren Anaderivate (1,8,2), welche nur ein Difurfuranderivat liefern könnten, sind nicht beobachtet worden. — Zur Darstellung der Benzoldifurfuranderivate wird trockenes Resorcindinatrium (erhalten durch Lösen von 2 At. Natrium in Alkohol, Eintragen von 1 Mol. Resorcin, Abdestilliren des Alkohols und Trocknen im Wasserstoffstrome bei  $120^\circ$ ) unter Kühlung mit 2 Mol. Chloracetessigäther übergossen und das syrupöse, wesentlich aus Resorcyldiacetessigäther bestehende Product in concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das nach mehreren Stunden durch Wasser abgeschiedene Product besteht aus zwei isomeren *m*-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäthern,  $C_{18}H_{15}O_6 = C_6H_2 \equiv [-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]_2$ . Der in sehr kleiner Menge entstehende  $\alpha$ -Aether (dem Anthracen analog constituirte?) krystallisirt aus absolutem Alkohol in haarfeinen, schwach grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $186^\circ$ , der in reichlicherer Menge gebildete  $\beta$ -Aether (dem Phenanthren entsprechend?) in bei  $140$  bis  $141^\circ$  schmelzenden, leichter löslichen, kleineren Nadeln von weißer Farbe, die zu lockeren, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Beide werden leicht verseift; die beiden *m*-Benzodimethyldifurfurancarbonsäuren,  $C_{10}H_7O_2(CH_3)_2(COOH)_2$ , werden durch Säuren als

gallertartige, kaum filtrirbare Masse gefällt; aus Aether, in den sie nur schwer übergehen, hinterbleiben sie als weisse, mikrokrySTALLINISCHE Massen, die sich kaum in Wasser, etwas leichter in Alkohol lösen, und erst weit über  $310^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Auch ihre Salze sind einander sehr ähnlich; sie bilden, mit Ausnahme der Alkalisalze, sämmtlich sehr schwer oder gar nicht lösliche Fällungen. Das *m*-Benzo- $\beta$ -dimethyldifurfuran,  $C_6H_2[-O-CH-C(CH_3)-]_2$ , wird aus dem Kaliumsalz der entsprechenden Carbonsäure durch Destillation als hellbraunes Oel gewonnen, das, in einer Kältemischung erstarrt, bei circa  $17^{\circ}$  schmilzt und  $270^{\circ}$  (unter 720 mm Druck) siedet. Sämmtliche Difurfuran-derivate geben mit concentrirter Schwefelsäure eine rein blaue Farbreaction.

E. Lang<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von *Monochloracetessigäther* auf *Phloroglucinnatrium* untersucht. Wie bei der Reaction zwischen Resorcin und Chloracetessigäther, entsteht, je nachdem 1 Mol. Phloroglucin als Mono-, Di- oder Trinatriumverbindung mit 1, 2 oder 3 Mol. Chloracetessigäther reagirt, vorwiegend ein Derivat eines *Dioxycumarons*, eines *Oxybenzodifurfurans* oder eines *Benzo-trifurfurans*. Alkohol befördert die Bildung des Dioxyproductes, Abwesenheit desselben die des Trifurfuranderivates; auch entsteht, wie beim Resorcin, ersteres direct, letzteres erst durch Condensation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure. Die Darstellung der einzelnen Furfuranderivate des Phloroglucins geschieht im Uebrigen wie beim Resorcin. Wegen der Symmetrie des Phloroglucins giebt es nur ein Monofurfuranderivat, den *m*-*a*-*Dioxymethylcumarilsäureäther*;  $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[3]})=[-O_{[6]}-C(COOC_2H_5)=C_{[4]}(CH_3)-]$ . Er bildet weisse, zu Warzen vereinigte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $242^{\circ}$ . Seine alkalische Lösung fluorescirt blau; beim Kochen verliert sie die Fluorescenz und enthält dann ein Salz der *m*-*a*-*Dioxymethylcumarilsäure*,  $(C_6H_2(OH)_2O(CH_3)COOH)_2 \cdot H_2O$ . Sie wird bei  $120^{\circ}$  wasserfrei und schmilzt bei  $281^{\circ}$  unter Bräunung und Kohlensäureentwicklung. Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich. Mit warmer

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2934.

Schwefelsäure giebt sie eine indigblaue Lösung, ebenso der Aether. *Oxybenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther* scheinen sich als Nebenproduct bei der Darstellung des *Benzotrimethyltrifurfuran-tricarbonsäureäthers*,  $C_6[-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]_3$ , zu bilden. Letzterer wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform oder einem Gemische von Alkohol und Benzol in schneeweissen, kugelig aggregirten Nadelchen gewonnen. Dieselben färben sich bei 260° braun und schmelzen bei 296 bis 298° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Der Aether ist im Allgemeinen sehr schwer löslich, am leichtesten noch in siedendem Chloroform. Wässerige Kalilauge verseift ihn schwer, bei Zusatz von Alkohol und Erwärmen jedoch leicht. Die durch Salzsäure gefällte *Benzo-trimethyltrifurfurantricarbonsäure*,  $C_{18}H_{12}O_9 \cdot H_2O$ , gleicht der Kieselgallerte und kann erst nach dem Eindampfen zur Trockne abfiltrirt werden. Sie ist auch in Alkohol und Aether kaum löslich, ihre Salze sind meistens unlöslich und gelatinös. Das *Baryumsalz*,  $(C_{18}H_9O_9)_2 Ba_2 \cdot 7 H_2O$  (bei 130° wasserfrei), ist dicht, mikrokrySTALLINISCH und unlöslich. Durch Eindampfen des reinen Aethers mit wenig Kali und Kalk und Destilliren werden nur sehr kleine Mengen des *Benzotrimethyltrifurfurans*,  $C_6[-O-CH=C(CH_3)-]_3$ , erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 120° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es bräunt sich langsam an der Luft und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schmutzig grünbraune Lösung.

Bringt man nach E. Baumann<sup>1)</sup> in Wasser gelöste Alkohole mit Benzoylchlorid zusammen und schüttelt mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so erhält man die *Aether der Benzoësäure*. Diese Reaction läßt sich mit Vortheil zum Nachweise kleiner Mengen Alkohol, auch bei starker Verdünnung, benutzen. Sie eignet sich ferner besonders zur Darstellung der Benzoësäureäther der *Kohlenhydrate*, und zwar läßt sich eine gröfsere oder geringere Zahl von Benzoylgruppen einführen; freilich entstehen dabei immer Gemenge, die sich oft schwer

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3218.

trennen lassen. Auch ist die Aetherificirung nie eine vollständige. Wird z. B. eine Lösung von 5 g *Traubenzucker* in 15 g Wasser mit 210 ccm 10procentiger Natronlauge und 30 ccm Benzoylchlorid geschüttelt, so werden 13 g eines Aethergemisches erhalten, dessen Zusammensetzung einem *Tetrabenzoyltraubenzucker*,  $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$ , nahe kommt. Dasselbe bildet eine weiße, undeutlich krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 60 bis 64°, völlig unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, durch welche es erst beim Kochen langsam zersetzt wird. Wird das Benzoylchlorid der Mischung *allmählich* zugesetzt, so resultiren flüssige oder halbflüssige Producte. Die Unlöslichkeit der Benzoyläther in Wasser ermöglicht ihre Anwendung zum *Nachweise des Traubenzuckers*: 1 bis 2 mg Traubenzucker, in 100 ccm Wasser gelöst, geben beim Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid und der entsprechenden Menge Natronlauge einen sehr bemerkbaren Niederschlag des Benzoyläthers. — *Rohrzucker* giebt bei dem oben näher beschriebenen Verfahren eine krystallinische Substanz annähernd von der Zusammensetzung des *Hexabenzoylrohrzuckers*,  $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$ . *Glycosamin* liefert bei analoger Behandlung ein krystallinisches Gemenge, aus welchem durch Ausziehen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol lange Nadeln von *Tetrabenzoylglycosamin*,  $C_6H_9NO_5(C_7H_5O)_4$ , erhalten werden. Dasselbe schmilzt bei 197 bis 198° unter Bräunung, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether. Mit starken Säuren bildet es unbeständige, durch Wasser zersetzbare Salze, durch Kochen mit Alkalien wird es allmählich vollständig zersetzt. Es verbindet sich mit Jodmethyl, woraus folgt, daß die Amidgruppe nicht durch Benzoyl substituiert ist. *Glycerin* bildet hauptsächlich ein *Dibenzoat*,  $C_3H_5(OH)(OC_7H_5O)_2$ , welches aus Petroleumäther in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70° krystallisirt; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht, in Wasser nicht löslich. Die Bildung des Aethers erfolgt sehr leicht; wird das Filtrat nochmals mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, so wird das Glycerin vollständig daraus entfernt.

L. Rügheimer<sup>1)</sup> hat gefunden, dafs, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure Chinolinderivate entstehen<sup>2)</sup>, so bei der Behandlung der mit der Malonanilidsäure isomeren *Hippursäure* mit *Phosphorpentachlorid* Körper entstehen, die höchst wahrscheinlich als Derivate des *Isochinolins* anzusehen sind. Schwanert<sup>3)</sup> hat bereits bei dieser Reaction die beiden Körper  $C_9H_5ClNO$  und  $C_9H_5Cl_2NO$  erhalten; Rügheimer erhielt unter theilweiser Abänderung der Versuchsbedingungen 5 bis höchstens 13 Proc. einer Substanz, welche ihren Eigenschaften nach wesentlich Schwanert's  $C_9H_5Cl_2NO$  war. Dieselbe ist in Alkalien unlöslich, der Sauerstoff daher nicht als Hydroxyl, sondern in ketonartiger Bindung vorhanden anzusehen:  $C_6H_4(-CCl=N-CHCl-CO-)$ . Wird der Körper mit Phosphoroxychlorid und überschüssigem Phosphorpentachlorid drei Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt, so geht er in eine bei 133 bis 134,5° schmelzende Verbindung  $C_9H_5NCl_6$  über, welche als *Dichlorisochinolintetrachlorid* aufgefaßt werden kann. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blätterigen Krystallen, ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet jedoch auf dem Wasserbade einen süßlichen Geruch und ist schon unterhalb des Schmelzpunktes erheblich flüchtig. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 200° wurde eine Base erhalten, welche bis auf den niedrigeren Schmelzpunkt des Pikrats (186 bis 190°) in allen Eigenschaften mit Hogewerff und van Dorp's<sup>4)</sup> *Isochinolin* übereinstimmte.

G. Neumann<sup>5)</sup> hat Seine<sup>6)</sup> Versuche über *Mononitrophenolbenzoate* und *-nitrobenzoate* fortgesetzt. Durch Behandlung von *o-Mononitrophenolbenzoat* mit einem Gemische gleicher Volume Salpetersäure (1,52) und Schwefelsäure (1,82) wurde ein Gemisch von *m-Nitrobenzoësäure* und *Pikrinsäure* erhalten, welche durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser getrennt wurden. — *p-Mononitrophenolbenzoat* (erhalten durch Erwärmen gleicher Thle. *p-Nitrophenol* und Benzoylchlorid),  $C_6H_4(NO_2)OCOC_6H_5$ , bildet farblose,

1) Ber. 1886, 1769. — 2) JB. f. 1885, 979. — 3) JB. f. 1859, 319. —

4) JB. f. 1885, 970. — 5) Ber. 1886, 2018, 2979. — 6) JB. f. 1885, 1450.

dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $142,5^{\circ}$ . In Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 eingetragen, geht es in *p*-*Mononitrophenol-m-nitrobenzoat* über, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem reichlich löslich ist und in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $135,5^{\circ}$  krystallisirt. Durch Erwärmen von *p*-Nitrophenolbenzoat mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 wird das früher beschriebene *o-p*-*Dinitrophenol-m-nitrobenzoat* erhalten, durch Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure ein Gemenge von *m*-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. — *m*-*Mononitrophenolbenzoat* wird wie die *o*- und *p*-Verbindung dargestellt und bildet, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther und Alkohol gereinigt, gelblichweiße Krystalle vom Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ . Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 wird es nur in der Wärme angegriffen und in *m*-*Mononitrophenol-m-nitrobenzoat*,  $C_6H_4(\overset{m}{N}O_2)O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$  verwandelt. Die Bestandtheile der gelblichweißen, bei  $129^{\circ}$  schmelzenden Verbindung wurde durch Verseifung und Trennung der Baryumsalze ermittelt. *m-p*-( $\delta$ )-*Dinitrophenol-m-nitrobenzoat*,  $C_6H_3(\overset{m}{N}\overset{p}{O}_2)_2O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$ , wurde mittelst Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ . Durch Behandlung von *m*-Nitrophenolbenzoat mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein Gemisch von *m*-Nitrobenzoësäure und (wahrscheinlich) Trinitroresorcin erhalten.

H. Schiff<sup>1)</sup> und G. Pellizzari<sup>2)</sup> haben Ihre<sup>3)</sup> Untersuchungen über *Derivate der m-Monoamidobenzoësäure* auch an der unten angegebenen Stelle mitgetheilt.

H. Schiff<sup>4)</sup> untersuchte im Anschluß an Seine<sup>5)</sup> früheren Untersuchungen das Verhalten der *m-Monoamidobenzoësäure* gegen *Weinsäure* und *Aepfelsäure*. Wird 1 Mol. Amidobenzoësäure (14 g) mit etwas über 2 Mol. Weinsäure (20 g) vier Stunden lang auf  $135$  bis  $150$  oder  $160^{\circ}$  erhitzt, so entstehen in fast theoretischer

1) Ann. Chem. 232, 192. — 2) Daselbst 145. — 3) JB. f. 1885, 1455 u. 1457. — 4) Gazz. chim. ital. 16, 28; Ann. Chem. 232, 156. — 5) JB. f. 1885, 1455; vgl. Pellizzari, daselbst 1460.



Menge Tartramidobenzoësäuren. Die grob pulverisirte, gelbe Masse wird mit heißem Wasser erschöpft, welches *Tartrylbenzamsäure* und *Tartranbenzamsäure* aufnimmt (s. weiter unten), dann mit Weingeist ausgekocht, welcher *Tartryldibenzamsäure* löst unter Zurücklassung eines grüngelben, aus *Tartrandibenzamsäure* bestehenden Pulvers. *Tartryldibenzamsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ , scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als fast farbloses mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; in der neutralen Ammonsalzlösung werden durch Kupfersulfat blaue Krystallflocken des *Kupfersalzes*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8(\text{Cu}-\text{OH})_2$ , gefällt. Durch Kochen mit Acetanhydrid oder Erhitzen auf 180 bis 200° wird sie in *Tartrandibenzamsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\overline{\text{CH}-\text{CO}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}}$ , verwandelt. Diese ist schwierig zu reinigen. Das wie vorstehend erhaltene *Kupfersalz*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_7)_2\text{Cu}_3$ , ist von blaugrüner Farbe. Beide Dibenzamsäuren geben beim Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge Tartrat und Amidobenzoat. — Aus dem wässerigen Auszuge des Rohproductes (s. oben) krystallisirt zuerst die *Tartrylbenzamsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ . Aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt bildet sie strohgelbe Knoten oder Warzen von schwach saurem Geschmack und saurer Reaction. Sie zersetzt die Carbonate und bildet mit Alkalien und Erdalkalien leicht lösliche Salze. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Bei 160 bis 170° geht sie in die *Tartranbenzamsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\overline{\text{CH}-\text{CO}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}}$ , über. Aus letzterer bestehen die weiteren Anschlüsse aus der wässerigen Lösung des Rohproductes, welche mehr und mehr gefärbt erscheinen und Krusten oder gewölbte Blätter darstellen, die oft die prachtvollsten, blattgrünen, blauen oder violetten Fluorescenzen zeigen, beim Trocknen jedoch gänzlich verlieren. Durch längeres Kochen mit Wasser geht sie in Tartrylbenzamsäure über. Sie reagirt sauer und giebt mit Alkalien und Erdalkalien gelbe oder dichroitisch grüngelbe Lösungen. Das *Baryumsalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Ba}$ , wurde durch Fällen mit Alkohol, das *Kupfersalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_6\text{Cu}$ , aus

dem Ammonsalze durch Kupfersulfat als grüner, pulveriger Niederschlag erhalten. *Tartranilbenzamsäure*,  $C_6H_5-NH-CO-CH(OH)-\overline{CH-CO-N-C_6H_4CO_2H}$ , scheidet sich beim Erwärmen einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Tartranbenzamsäure mit Anilin in kleinen Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 245 bis 246°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 200°.

*Benzamtartridsäure*,  $\overline{CO-CH(O)-CH-CO-N}C_6H_4CO_2H$ , entsteht durch Erhitzen beider Monobenzamsäuren auf 200 bis 210°. Sie bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkalien lösliches Pulver. Das grüne *Kupfersalz*,  $C_{11}H_6NO_5(Cu-OH)$ , wurde mittelst Kupferacetat erhalten. Durch Erhitzen mit Amidobenzoësäure geht Tartrylbenzamsäure in Tartryldibenzamsäure über. In derselben Art entsteht mit Amidobenzamid *Tartryldibenzamamidsäure*,  $NH_2-CO-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH_2-C_6H_4-CO_2H$ . Durch Ausziehen der Masse mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure wird sie als weißes Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Alkalien. Aus der Ammonsalzlösung wird durch Kupferacetat das hellblaue *Kupfersalz*,  $C_{18}H_{13}N_3O_7Cu \cdot H_2O$ , erhalten. Durch längeres Erhitzen auf 150 bis 160° geht die Säure in das in Ammoniak und Alkohol unlösliche *Tartrandibenzamimid*,  $NH=[-CO-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-\overline{CH-CO-N-C_6H_4-CO-}]$ , über, welches aus kochendem Eisessig in kleinen Schuppen krystallisirt. — Durch längeres Erhitzen gleicher Moleküle Amidobenzoë- und Aepfelsäure auf 140 bis 150° wird *Malyldibenzamsäure*,  $CO_2H-C_6H_4-NH-CO-CH_2-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CO_2H$ , als weißes, in heißem Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver erhalten. Das hellblaue *Kupfersalz* entspricht der Formel  $(C_{13}H_{13}N_2O_7)_2Cu_3$ .

M. Spica<sup>1)</sup> hat *Chloralthiobenzamid*,  $CCl_3-CH(OH)NHCSC_6H_5$ , erhalten durch Erwärmen gleicher Moleküle Chloral und Thio-

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. [4] 4, 29.

benzamid am Rückflusskühler während 20 Minuten, Abpressen der beim Erkalten gebildeten mit einem Oel vermischten Krystallmasse und wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen durch Wasser. Die Substanz bildet gelblichweisse Nadeln von Knoblauchgeruch und zusammenziehendem, dann bitterem Geschmack, bei  $104^{\circ}$  schmelzend, wenig löslich in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen sie in Blättchen oder rhomboïdalen Tafeln krystallisirt. — Die Reaction zwischen Butylchloral und Thiobenzamid verläuft weniger einfach; außer Chlorammonium werden zwei stickstoffhaltige aber schwefelfreie krystallinische Substanzen vom Schmelzpunkte  $120$  bis  $121^{\circ}$  und  $130$  bis  $131^{\circ}$  erhalten. Letztere enthält 37 Proc. Chlor, also ebenso viel wie Schiff und Tossinari's<sup>1)</sup> Verbindung aus Butylchloral und Benzamid; *Butylchloralbenzamid* erfordert jedoch nur 35,85 Proc. Chlor.

E. v. Meyer und Th. Bellmann<sup>2)</sup> theilten eine weitere<sup>3)</sup> Untersuchung der *Isatosäure*, die jetzt für identisch mit *Anthranilcarbonsäure* erklärt wird, mit. Mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) übergossen, verwandelt sich Isatosäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Täfelchen von *o-Monoamidobenzhydroxamsäure*,  $C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH)$  nach der Gleichung  $C_6H_4(CO)NCOOH + H_2NOH = C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH) + CO_2$ . Sie krystallisirt aus lauwarmem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt  $82^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. An feuchter Luft zersetzt sie sich bald. *o-Amidobenzoylphenylhydrazin*,  $C_6H_4(NH_2)CO-N(NH_2)C_6H_5$ , bildet sich leicht beim Erwärmen von Isatosäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Nach Beendigung der bei etwa  $70$  beginnenden Kohlensäureentwicklung scheidet es sich in gelben Nadeln ab, welche, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei  $170^{\circ}$  schmelzen und sich wenig in Chloroform, sehr schwer in Aether lösen. Tertiäre Amine, wie Dimethylanilin, wirken wenig auf Isatosäure ein. Bei dem Versuche, Salze oder Aether der Isatosäure darzustellen, entstehen unter

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 609. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 18. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 897.

Entwicklung von Kohlensäure stets Salze und Aether der Anthranilsäure. *Brenzcatechin* giebt beim Erhitzen mit Isatosäure auf 120 bis 140° *anthranilsaures o-Oxyphenyl*,  $C_6H_4(NH_2)COOC_6H_4(OH)$ ; dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 136°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Silberlösung sofort. Bei mehrstündigem gelindem Sieden von Isatosäure mit Ameisensäure am Rückflusskühler bilden sich zwei Verbindungen, die durch siedenden Aether getrennt werden. Die in Aether lösliche (*Formylanthranilsäure*),  $C_{16}H_{16}N_2O_7$ , krystallisirt aus Chloroform in haarfeinen, verfilzten, nach dem Trocknen sehr elektrischen Nadeln vom Schmelzpunkte 168°, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol. Sie läßt sich auch durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure darstellen. Durch Säuren, Alkalien, sowie längeres Kochen mit Wasser wird sie in Ameisensäure und Anthranilsäure oder deren Zersetzungsproducte gespalten. Der in Aether (auch in Wasser, Benzol, Chloroform) kaum lösliche Rückstand krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in Rhomboëdern von der Formel  $C_{31}H_{20}N_4O_6$ , welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in concentrirter warmer Salzsäure, aus der Lösung krystallisiren Prismen, welche wahrscheinlich 2HCl enthalten und diese bei gelindem Erwärmen, sowie beim Behandeln mit Wasser wieder verlieren. In Alkalien löst sich der Körper leicht, die Natronlösung scheidet langsam feine Nadeln ab, aus denen durch Essigsäure ein bei 201° schmelzender, aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirender Körper erhalten wird. — Die schon im JB. f. 1884, 897 f. erwähnten Substanzen, welche durch Einwirkung von Aethyl- resp. Methylalkohol auf das Product aus *Isatosäure* und Phosphorchlorid entstehen, besitzen die Formeln  $C_{17}H_{18}N_2O_3$  resp.  $C_{16}H_{16}N_2O_5$ . Die erstere bildet zugespitzte Nadeln, welche gegen 170° schmelzen und mit concentrirter Salzsäure bei 120° in Anthranilsäure und Chloräthyl zerfallen, die letztere kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Sie sind indifferent, ihre Constitution noch unbekannt. — Bringt man *Isatosäure* mit überschüssigem Chlorkalk in Chloroform zusammen, so entstehen unter spontaner Erwärmung

längeres Erhitzen mit Ammoniak in deren Amid, lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 196 bis 197°, übergeführt, die sich sehr schwer in den meisten Lösungsmitteln lösen, am leichtesten noch in Aceton und Alkohol, aus welchen monokline Tafeln anschliessen. Monochlorisatin giebt oxydirt eine *Monochlorisatosäure*,  $C_6H_3Cl(CO)NCOOH$ , welche aus Alkohol und Aceton in länglichen, rechtwinkligen Blättchen vom Schmelzpunkt 265 bis 268° krystallisirt und sich schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast nicht in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser löst. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie eine bei 204° schmelzende *Monochloranthranilsäure*, die aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirt, sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, leicht in Aether, Benzol und salzsäurehaltigem Wasser, weniger in Chloroform, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösungen zeigen gelbliche Farbe und violette Fluorescenz, ebenso die ihres *Amids* (welches durch Erhitzen von Chlorisatosäure mit Ammoniak in breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten wird) und die der entsprechenden Dichloridderivate (s. unten). Durch Oxydation von Dichlorisatin (vom Schmelzpunkt 186°, von Monochlorisatin durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol zu trennen) wird *Dichlorisatosäure*,  $C_6H_2Cl_2CONCOOH$ , erhalten. Sie krystallisirt aus Aceton und Alkohol in gelben (rhombischen?) Prismen, welche bei 254 bis 256° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Aceton und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol lösen. Sie wird durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure (zum geringen Theil auch durch Wasser) in *Dichloranthranilsäure* vom Schmelzpunkt 222 bis 224°, leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser; übergeführt, durch längeres Erwärmen mit Ammoniak auf 100° in das *Amid* dieser Säure, welches im Allgemeinen sehr schwer löslich ist und aus Alkohol und Aceton in kurzen, breiten, bei 284° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Mono-bromnitroisatin*,  $C_6H_2(NO_2)BrCONC(OH)$ , wurde durch Behandlung von Bromisatin mit concentrirter Schwefelsäure und Kalisalpeter als orangegelber Körper erhalten, der aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, mikroskopisch nicht unterscheidbaren Kryställchen

krystallisirt und bei 237° schmilzt. Es ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und Aether. In kalter Natronlauge löst es sich mit dunkelrother Farbe, die sehr bald heller wird unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages; wird die Mischung zum Kochen erhitzt, so entsteht wieder eine dunkelrothe Lösung, die auch bei längerem Stehen klar bleibt. Bezüglich der Betrachtungen über die Stellung der Halogenatome in obigen Verbindungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

W. Panaotović<sup>1)</sup> hat die *p*-Methylisatosäure studirt, welche nach Kolbe's<sup>2)</sup> Methode aus p-Methylisatin<sup>3)</sup> durch Oxydation dargestellt wurde. Das hierbei (mit einer Ausbeute von 90 Proc. des letzteren) erhaltene sandige Krystallpulver geht durch Umkrystallisiren in blaßgelbe Krystallblätter über. Die Methylisatosäure,  $C_6H_3(CH_3)CONHCOOH$ , löst sich sehr schwer in Wasser (auch warmem) leichter in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr leicht in Aceton. Sie zersetzt sich bei 245° unter plötzlicher Volumzunahme, schmilzt aber erst oberhalb 300°. Gegen Wasser und Säuren ist sie beständiger als Isatosäure. Durch kalte Salpetersäure von der Dichte 1,48 wird sie in *Mononitro-p-methylisatosäure* übergeführt, welche, durch Wasser abgeschieden, aus Benzol in blaßgelben, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisirt, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löst. Wird Methylisatosäure mit 5 Thln. Salzsäure ( $D = 1,2$ ) am Rückflusskühler erwärmt, so löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung und beim Erkalten scheiden sich lange, rothe Nadeln von *salzsaurer p-Methylantranilsäure*,  $C_6H_3(CH_3, NH_2)COOH \cdot HCl$ , aus. Durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Kohle werden kurze, farblose, rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 207° erhalten, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether lösen. Die daraus nach bekannter Methode isolirte *p-Methylantranilsäure*

---

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 57. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 895. — <sup>3)</sup> P. J. Meyer, JB. f. 1883, 1034.

krystallisirt aus Wasser in rhombischen, faserigen Säulen von den Formen  $\infty P, 0 P$ , die bei  $172^{\circ}$  schmelzen, sich schwer in kaltem und warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Nach ihren Eigenschaften ist sie mit Jacobsen's <sup>1)</sup>  $\alpha$ -*Monoamido-m-toluylsäure* identisch, giebt aber, ihrer Bildungsweise entsprechend, bei der Behandlung mit salpetriger Säure *p-Homosalicylsäure*,  $C_6H_3(CH_3[1], OH[4], COOH[3])$ , vom Schmelzpunkt  $151^{\circ}$  (rhombische Prismen von der Combination  $\infty \bar{P} \infty, \infty \bar{P} \infty, \infty P$ ), während Jacobsen's  $\alpha$ -Säure hierbei o-Homosalicylsäure ergab. Panaotović glaubt daher, daß die Stellungen, welche Jacobsen Seiner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amido-m-toluylsäure zuschreibt, zu vertauschen seien. Durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak ( $D = 0,895$ ) wird die Methylisatosäure in *p-Methylantranilsäureamid*,  $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONH_2)$ , übergeführt (kleine, farblose Säulen vom Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Benzol), durch Kochen mit Anilin in *p-Methylantranilamid*,  $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONC_6H_5)$  (perlmutterglänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt  $240^{\circ}$ , fast unlöslich in Wasser, etwas leichter in Aether, Petroläther, Benzol, leicht in Chloroform), durch gelindes Erwärmen mit Phenylhydrazin in *p-Methylantranilamidoanilid*,  $C_6H_3(CH_3, NH_2)CON(NH_2)C_6H_5$ , kleine, perlmutterglänzende Krystalle (aus Alkohol) oder rhombische Säulen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt  $198^{\circ}$ , fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. Phenylhydrazin reagirt mit der Methylisatosäure demnach wie Ammoniak und Anilin. Absoluter Alkohol verwandelt die Methylisatosäure bei  $180^{\circ}$  in *p-Methylantranilsäure-Methyläther*,  $C_6H_3(CH_3, NH_2, COOCH_3)$ . Derselbe, durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, krystallisirt aus Wasser in langen, rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$ , leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Wasser löslich. Durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird Methylisatosäure vollständig zersetzt, durch Erwärmen mit Chromsäure und Eisessig nicht wesentlich angegriffen, sondern nur entfärbt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 787.



Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler wird p-Methylisatin in das bei 172° schmelzende *Acetyl-p-methylpseudoisatin* von Duisberg<sup>1)</sup> verwandelt. Dieses scheidet bei gelindem Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak *Acetyl-p-Methylisatinamid*,  $C_6H_3(CH_3)(NH-C_2H_3O)CO-CONH_2$ , als weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der sich kaum in Wasser, schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol löst und daraus in rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 141° krystallisirt. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Methylisatin bei gelindem Erwärmen unter Wasseraustritt zu *Phenylhydrazin-p-Methylisatin*,  $C_6H_3(CH_3)C(N_2HC_6H_5)NC(OH)$ , welches in Wasser fast unlöslich; in warmem Alkohol und Chloroform sich leicht löst und daraus in goldgelben Nadeln krystallisirt. Es sublimirt unzersetzt bei 240° und schmilzt erst oberhalb 300°. Auf Acetylisatin und Acetylmethylisatin wirkt Phenylhydrazin unter Bildung einer bei 115° resp. 255° schmelzenden Verbindung; beide bedürfen noch genauerer Untersuchung.

W. Pfitzinger<sup>2)</sup> theilte vorläufig mit, daß *Isatinsäure* sich mit Aceton in alkalischer Lösung unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer *Chinolincarbonsäure* condensire, welche mit Böttinger's<sup>3)</sup> *Aniluvitoninsäure* identisch zu sein scheine. Sie schmilzt bei 240 bis 241°, ist in heissem Wasser reichlich, viel schwerer in kaltem löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. Die Säure löst sich aber auch in verdünnten Mineralsäuren. Das *Silbersalz* bildet mikroskopische, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

W. Brömme<sup>4)</sup> theilt unter Bezug auf die Untersuchung von G. Müller<sup>5)</sup> mit, daß Er die *m-Cyanbenzoësäure* eingehend untersuche und bereits dargestellt habe: das Silber-, Baryum-, Calcium- und Zinksalz, den Methyl- und Aethyläther, das Amid, das Amidoxim, das Platindoppelsalz und das Schwefelwasserstoffadditionsproduct.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1150; in dem Original (von Panaotović) finden sich an dieser Stelle einige Incorrectheiten (H. S.). — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 100. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1878, 832; f. 1881, 833 f. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1756. — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 1106.

H. Eckenroth <sup>1)</sup> stellt *Salol* (*Salicylsäure-Phenyläther*) dar, indem Er, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen Strom von Phosgengas durch eine innige Mischung gleicher Moleküle Natriumsalicylat und Phenolnatrium leitet, bis eine Probe an Wasser kein Phenol mehr abgibt, und dann mit Wasser das Chlornatrium entfernt:  $C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + 2NaCl + CO_2$ . Das erhaltene Salol krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 43°. *Monobromsalol*,  $C_{13}H_9BrO_3$ , wurde erhalten durch allmählichen Zusatz von Brom zu einer Lösung von Salol in 4 bis 5 Thln. Alkohol bis zur bleibenden Färbung und Umkrystallisiren der beim Stehen abgeschiedenen Verbindung aus Alkohol. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 98,5° (uncorr.), nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether.

E. F. Smith und E. B. Knerr <sup>2)</sup> haben durch Behandlung der bei 172° schmelzenden *m-Monochlorsalicylsäure* in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd <sup>3)</sup> eine *m-Monochlorjodsalicylsäure*,  $C_6H_3(OH)ClJCOOH$ , erhalten. Die durch das Baryumsalz gereinigte Säure krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt unter geringer Zersetzung bei 224°, ist in Wasser, selbst kochendem, schwer löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Folgende Salze sind dargestellt: *Natriumsalz*,  $C_7H_3ClJO_3Na \cdot 2H_2O$ , lange, flache, in Wasser lösliche Nadeln; *Calciumsalz*,  $(C_7H_3ClJO_3)_2Ca \cdot 5H_2O$ , schöne röthliche Nadeln; *Baryumsalz*,  $[(C_7H_3ClJO_3)_2Ba]_2 \cdot 9H_2O$ , lange röthliche, schwer lösliche Nadeln; *Magnesiumsalz*,  $[(C_7H_3ClJO_3)_2Mg]_2 \cdot 11H_2O$ , röthliche, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen; *Zinksalz*,  $(C_7H_3ClJO_3)_2Zn \cdot 3H_2O$ , weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich. Der *Methyläther* bildet flache, breite Nadeln vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 928. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 95. — <sup>3)</sup> Ohne Quecksilberoxyd wird hierbei eine *Chlorjodbenzoësäure* erhalten, deren *Baryumsalz* der Formel  $(C_6H_3ClJCO_2)_2Ba \cdot 4H_2O$  entspricht; die Säure bildet gekrümmte, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

129 bis 130°, der *Aethyläther* weiße Tafeln. Durch Auflösen der bei 213 bis 214° schmelzenden Dichlorsalicylsäure in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Eisessig wird das 1,2,4,6-*Dichlornitrophenol* vom Schmelzpunkt 122° erhalten, ebenso beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung der Säure in Eisessig. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Salicylsäuremethyläther entsteht gleichzeitig  $\alpha$ -*m*-*Mononitrosalicylsäureäther* vom Schmelzpunkt 94°, leicht löslich in kaltem Aether, und ein in letzterem schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 118°, der beim Verseifen  $\beta$ -*m*-*Mononitrosalicylsäure* liefert.

A. Peratoner<sup>1)</sup> hat eine Anzahl von *Alkylderivaten* des *Mono-* und *Dibromsalicylsäure-Methyläthers* untersucht. Zur Darstellung von *Monobromsalicylsäure-Methyläther*<sup>2)</sup>,  $C_6H_3(Br_{[5]}, OH_{[2]}, COOCH_3_{[1]})$ , werden gleiche Moleküle Salicylsäuremethyläther und Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung mit Eis gemischt und nach einigen Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Bromwasserentwicklung erwärmt. Die beim Erkalten erstarrende farblose Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen langen glänzenden Nadeln schmelzen bei 61° und sieden unzersetzt bei 264 bis 266° (uncorr.). Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Aether in prismatischen (triklinen?) Tafeln. Er löst sich kaum in Wasser, wenig in kaltem, leicht in warmem Methylalkohol und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Der Aether wird schon durch kalte Sodalösung zum kleinen Theil, durch kochende vollständig verseift. Die so dargestellte reine *Monobromsalicylsäure* schmilzt bei 165°<sup>3)</sup>. Aus dem Methyläther wurden die nachfolgend beschriebenen Alkylderivate durch Einwirkung von Kalihydrat und Jodalkylen dargestellt; die Reaction ist jedoch stets eine unvollständige, so daß es der oft umständlichen Trennung

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 405. — <sup>2)</sup> Cahours, Ann. chim. phys. [3] 10, 340 (1844); Henry, JB. f. 1869, 568. — <sup>3)</sup> Die durch Bromirung von Salicylsäure dargestellte Säure (Hübner und Heinzerling, JB. f. 1872, 541; Henry a. a. O.) ist stets durch unveränderte Salicylsäure verunreinigt.

von unveränderter Substanz bedarf. *Methylbromsalicylsäure-Methyläther*,  $C_6H_3Br(OCH_3)COOCH_3$ , krystallisirt in langen glänzenden Nadeln oder bisweilen in perlmutterglänzenden Blättern. Er schmilzt bei 39 bis 40° und siedet unzersetzt bei 295 bis 296° (uncorr.). Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. *Methylbromsalicylsäure*,  $C_8H_7O_3Br$ , wird aus dem vorstehenden Aether durch Verseifung gewonnen. Da ihr Kaliumsalz sich in 50 procentiger Kalilauge sehr wenig löst, während das der Bromsalicylsäure leicht, so kann die Säure auch direct aus dem rohen Aether dargestellt werden. Durch Bromiren von Methylsalicylsäure oder Bromiren und darauf folgendes Verseifen von Methylsalicylsäuremethyläther wurden immer unreine Producte erhalten. Die Methylbromsalicylsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 119°, der durch Verunreinigung mit Bromsalicylsäure erhöht wird (bis 134°). Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in heißem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und werden durch Verdunstung in Krusten erhalten, das *Kaliumsalz* aus starker Kalilauge in zerfließlichen Schüppchen. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln,  $(C_8H_6BrO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , welche bei 100° entwässert werden und an der Luft wieder alles Krystallwasser aufnehmen. Das *Calciumsalz*,  $(C_8H_6BrO_3)_2Ca \cdot 4H_2O$ , bildet lange asbestähnliche Nadeln, die erst bei 130° das Wasser verlieren und es aus der Luft nur theilweise wieder aufnehmen. Das *Magnesiumsalz*,  $(C_8H_6BrO_3)_2Mg \cdot 5H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in glänzenden flachen Nadeln oder auch Blättchen, ist leicht löslich und wird bei 100° wasserfrei. Das *Silbersalz*,  $C_8H_6BrO_3Ag \cdot H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in glänzenden, sehr lichtempfindlichen Nadeln, die bei 120° entwässert werden, das *Bleisalz* bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver. *Aethylbromsalicylsäure*,  $C_6H_3(COOH_{[1]}, OC_2H_5_{[2]}, Br_{[5]})$ , wird wie die methylierte Säure durch Verseifung ihres Methyläthers gewonnen, jedoch mit geringerer Ausbeute. Sie krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, die gut löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem Wasser, reichlich in siedendem sind. Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht, das Kaliumsalz ist in concentrirter Kalilauge löslicher als das der methyilirten Säure. Das *Baryumsalz*,  $(C_9H_8BrO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , bildet concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei  $100^\circ$  unter Schmelzung entwässert werden, das *Calciumsalz*,  $(C_9H_8BrO_3)_2Ca \cdot 2H_2O$ , farblose Nadeln, die ihr Krystallwasser bei  $100$  bis  $110^\circ$  verlieren, der *Methyläther* lange Nadeln vom Schmelzpunkt  $49^\circ$  und Siedepunkt  $300$  bis  $302^\circ$  (uncorr.). *Propylbromsalicylsäure-Methyläther* bildet sich beim Erhitzen von Bromsalicylsäuremethyläther mit Propyljodid und Kali nur in geringer Menge; durch seine relative Beständigkeit gegen eine 5- bis 7 procentige Kalilösung wird er von unverändertem Bromsalicylsäureäther, der hierdurch verseift wird, getrennt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur ölförmig, erstarrt bei stärkerer Abkühlung, schmilzt wieder bei  $1$  bis  $2^\circ$  und siedet bei  $321$  bis  $324^\circ$  ( $741$  mm Druck). Die *Propylbromsalicylsäure*,  $C_6H_3Br(OC_3H_7)COOH$ , durch Verseifung des Methyläthers mit alkoholischer Kalilösung gewonnen, krystallisirt aus heißem Wasser in sehr zerbrechlichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $62$  bis  $63^\circ$ . *Isopropylbromsalicylsäure-Methyläther* siedet bei  $303$  bis  $305^\circ$  (uncorr.), *Isopropylbromsalicylsäure* bildet zerbrechliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $101$  bis  $102^\circ$ . *Dibromsalicylsäure-Methyläther*,  $C_6H_2(OH_{[2]},Br_{[3]},Br_{[5]},COOCH_3_{[1]})$ , wird erhalten entweder durch Behandeln von Dibromsalicylsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Zusatz von Brom zu dem durch Eis gekühlten Monobromsalicylsäuremethyläther, Stehen während einiger Stunden und Verjagen des überschüssigen Broms. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, bei  $148$  bis  $149^\circ$  schmelzenden Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol und in Aether. Die daraus durch Verseifung dargestellte *Dibromsalicylsäure* schmilzt bei  $218$  bis  $219^\circ$  und ist identisch mit der direct aus Salicylsäure erhaltenen <sup>1)</sup>. Durch Erhitzen des Methyläthers mit Jodmethyl und methylalkalischer Kalilösung wird *Methyldibromsalicylsäure-Methyläther*

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 734.

gewonnen<sup>1)</sup> und durch Erwärmen mit 5 procentiger Kalilösung von unverändertem Dibromsalicylsäuremethylläther befreit, welcher dadurch allein verseift wird. Der reine (aus der entsprechenden Säure dargestellte) Aether bildet farblose, bei 53° schmelzende Nadeln, die sich in den Lösungsmitteln leicht lösen. Die daraus durch Verseifung dargestellte *Methyldibromsalicylsäure* krystallisirt aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 193 bis 194°, welche sich in Wasser sehr wenig, in den anderen Lösungsmitteln leichter lösen. Ihr *Baryumsalz*,  $[(C_6H_3Br_2O_3)_2Ba]_2 \cdot 5 H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in concentrisch oder warzenförmig gruppirten feinen Nadeln, die sich in warmem Alkohol reichlich lösen. Der in analoger Weise dargestellte und gereinigte<sup>2)</sup> *Aethyldibromsalicylsäure-Methylläther*,  $C_6H_3Br_2(OC_2H_5)COOCH_3$ , krystallisirt aus seiner bei 50° gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 43 bis 44°. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhält man daraus die *Aethyldibromsalicylsäure*, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirt und auch in warmem Wasser wenig löslich ist.

Derselbe<sup>3)</sup> hat ferner zur Ermittlung der Constitution der *Dibromsalicylsäure* das Dibromphenol genauer untersucht, welches durch trockene Destillation des Baryumsalzes jener Säure für sich oder mit Baryt oder Sand erhalten wird<sup>4)</sup>. Eine bessere Ausbeute an diesem *Dibromphenol* als nach den genannten Methoden erhält man durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von je 0,5 g Dibromsalicylsäure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder besser verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure zu 3 Thln. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren auf 220 bis 230°. Bei der Destillation des Productes im Dampfstrom geht zuerst ein Oel, dann festes Tribromphenol vom Schmelzpunkt 90 bis 92° über. Das Oel wird durch Fractioniren in einen bei 195 bis 210°

---

<sup>1)</sup> Dagegen wurde durch Erhitzen von Dibromsalicylsäure mit 2 Mol. Jodmethyl und Kalihydrat auf 160° nur Dibromsalicylsäure neben viel gasförmigen Producten erhalten. — <sup>2)</sup> Hierbei wird jedoch auch ein Theil des äthylirten Aethers verseift. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 401. — <sup>4)</sup> Cahours, Ann. chim. phys. [3] 13, 103 (1845).

und einen bei 235 bis 245° siedenden Antheil zerlegt. Ersterer besteht aus *o*-*Monobromphenol*, wie die Analyse und die Ueberführung bei der Behandlung der essigsauren Lösung mit Salpetersäure in das bei 117 bis 118° schmelzende *Dinitrobromphenol* beweist<sup>1)</sup>. Letzterer besteht wesentlich aus dem *Dibromphenol*  $C_6H_3(OH)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$ <sup>2)</sup>; es schmilzt nach dem Erstarren bei 35 bis 36° und siedet bei 238 bis 239° (nicht corr.), mit Brom liefert es das Tribromphenol vom Schmelzpunkt 91 bis 92°, mit Salpetersäure (sp. G. = 1,50) Pikrinsäure. Da die angewendete Dibromsalicylsäure rein war, so konnten die Nebenproducte nur durch eine Zersetzung des Dibromphenols entstanden sein; ein directer Versuch mit diesem ergab die Bildung von Mono- und Tribromphenol beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 250°.

H. Wende<sup>3)</sup> hat durch Behandlung von Buchenholztheerkreosot (Fraction 219 bis 224°, aus fast reinem Kreosol bestehend<sup>4)</sup>) mit Natrium und Kohlensäure eine *Kreosolcarbonsäure*,  $C_9H_7(CH_3)_{[1]}OCH_3_{[3]}OH_{[4]}COOH_{[6]}$ , erhalten. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol oder Ligroin gereinigt, bildet dieselbe concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 182°, schwer löslich in Wasser, kaum in Benzol und Petroleumäther, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Das *Ammoniumsalz*,  $C_9H_9O_4NH_4$ , bildet zu Kugeln vereinigte Nadeln, das *Kaliumsalz*,  $C_9H_9O_4K$  (aus der ätherischen Lösung durch alkoholisches Kali erhalten), kleine, leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $(C_9H_9O_4)_2Ba$ , scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in kleinen, ziemlich schwer löslichen Nadeln aus. Das *Bleisalz*,  $(C_9H_9O_4)_2Pb$ , ist ein weißes, das *Kupfersalz*,  $(C_9H_9O_4)_2Cu$ , ein gelbes Pulver; beide werden aus dem Ammoniumsalze durch Fällung erhalten. Der *Methyläther*,  $C_9H_9O_4(CH_3)$ , bildet von Oel durchtränkte Krystalle des rhombischen Systems. Nach Fock ist  $a:b:c = 0,5285:1:0,7334$ . Formen  $0P(001)$ ,  $\infty \check{P}\infty(010)$ ,  $\check{P}\infty(011)$ ,  $P(111)$ . Die kleinen

<sup>1)</sup> Körner, JB. f. 1875, 337. — <sup>2)</sup> Körner, JB. f. 1866, 573. — <sup>3)</sup> Ber. 1896, 2324. — <sup>4)</sup> Tiemann und Koppe, JB. f. 1881, 546.



farblosen Krystalle bilden anscheinend hexagonale Pyramiden. Winkel  $(011) : 01\bar{1} = 68^{\circ} 34'$ ;  $001 : 111 = 57^{\circ} 30'$ . Nicht spaltbar; Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ . Mit Eisenchlorid giebt der Methyläther eine blaugrüne Färbung. Der Aethyläther,  $C_2H_5O_4(C_2H_5)$ , bildet kleine Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt  $77^{\circ}$ .

W. Staedel<sup>1)</sup> beschreibt eine praktische Darstellungsweise der *Phenyllessigsäure*, welche sich auf das von Beckurts und Otto<sup>2)</sup> zur Umwandlung der Nitrile in Säuren angegebene Verfahren stützt. Das aus käuflichem Benzylchlorid (800 g) gewonnene rohe, zwischen  $210$  und  $235^{\circ}$  aufgefangene Benzylcyanid (623 g) wird in Antheilen von 100 g mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und auf directer Flamme so lange erhitzt, bis die an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaction eintritt, dann sich selbst überlassen. Bei der nun eintretenden heftigen Reaction entweichen etwa 10 Proc. des Benzylcyanids in Dampfform, welche in einer näher beschriebenen Vorrichtung aufgefangen werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser vermischt und hierdurch die Phenyllessigsäure abgeschieden (Ausbeute aus obiger Menge 615 g nebst nur 15 g Phenylacetamid). Bei weniger heftigem Verlauf der Reaction wird relativ mehr Phenylacetamid erhalten.

Edv. Hjelt<sup>3)</sup> hat *o-Toluylsäure* in *Phtalid* übergeführt durch Einleiten von Bromdampf in die auf  $140^{\circ}$  erhitzte Säure. Die Reaction verläuft heftig, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, indem die zuerst gebildete Säure  $C_6H_4(CH_2Br)COOH$  denselben nach der Gleichung  $C_6H_4(CH_2Br)COOH = C_6H_4=[-CH_2-O-CO-] + HBr$  abspaltet.

J. Guareschi<sup>4)</sup> berichtete über Umwandlung von Naphtalinderivaten in *substituirt*e *Phtalide* durch Oxydation mit Chromsäure. Er<sup>5)</sup> hat bereits früher die Bildung von *p-Dibromphtalid* vom Schmelzpunkt  $187,5^{\circ}$  aus dem bei  $82^{\circ}$  schmelzenden Dibromnaphtalin<sup>6)</sup>, sowie aus Tetrabromnaphtalin vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1949. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, 698. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 412. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1154. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 603. — <sup>6)</sup> Hierbei entsteht, wie auf S. 1157.

175°<sup>1)</sup> mitgetheilt; ferner ist, wie Hönig<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, die aus Nitronaphtalin durch Chromsäure von Beilstein und Kurbatow erhaltene Verbindung als *o-Mononitrophthalid* anzusehen. Sodann hat Biginelli durch Oxydation von Chlorbromnaphtalin (Schmelzpunkt 66 bis 67°), das aus  $\alpha$ -Chlornaphtalin und Brom bereitet war, ein schön krystallisirendes *Monochlorbromphtalid*,  $C_8H_4ClBrO_2$ , vom Schmelzpunkt 179° erhalten. Guareschi hat nun<sup>3)</sup> das  $\beta$ -*Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 68° (10 g), in Eisessig (150 ccm) gelöst, mit einer Lösung von Chromsäure (30 bis 35 g) in Eisessig (300 bis 400 ccm) oxydirt. Beim Mischen tritt spontane Erwärmung ein. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man erkalten und verdünnt mit 7 bis 8 Vol. Wasser, wodurch *p-Dichlornaphtochinon* abgeschieden wird, concentrirt, filtrirt nochmals, dampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Hierbei bleibt *Dichlorphtalid* zurück. Weitere Antheile werden durch wiederholtes Eindampfen des Filtrates gewonnen, die noch chromhaltige Verbindung durch Lösen in warmer Natronlauge, Aufkochen, Filtriren und Fällen mit Salzsäure gereinigt. *p-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_4Cl_2O_2$ , krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, sublimirt in schönen Nadeln, ist kaum in Wasser, aber in Aether löslich. Durch Aetznatron wird es in *Monochloroxynaphtochinon* verwandelt, das beim Ansäuern in röthlichen Flocken ausfällt. Mit Phenylhydrazin giebt es eine in Alkohol mit rothvioletter Farbe lösliche Masse; durch Anilin wird es in *Monochlornaphtochinonanilid*,  $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$ , verwandelt, granatrothe, bei 183 bis 185° schmelzende Nadeln. *p-Dichlorphtalid*,  $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[4]} = [-CH_{2[3]}-O-CO_{[3]}-]$ , krystallisirt aus Alkohol in kurzen Säulen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 163°, ist sublimirbar, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es ist unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Alkalihydraten und daraus durch Säuren wieder

---

Note 2 mitgetheilt wird, außer Dibromphtalid und Dibromnaphtochinon eine *Dibromphtalsäure*, deren Anhydrid bei 208° schmilzt. — <sup>1)</sup> Nuove ricerche sulla naftalina 1885. — <sup>2)</sup> JB. f. 1835, 1489. — <sup>3)</sup> Schon erwähnt in Atti della R. Acc. delle Sc. d. Torino, 1885.

fällbar. Es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Phenol und Schwefelsäure keinen Farbstoff, mit salzsaurem Hydroxylamin keine Verbindung. — Man erhält also durch Oxydation von  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Derivaten des Naphtalins mit Chromsäure gleichzeitig und in wechselndem Verhältniß Naphtochinone, Phtalide und Phtalsäuren.

O. Aschan<sup>1)</sup> hat gefunden, daß *Phtalsäureanhydrid* beim Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Rhodanammonium auf 150 bis 160° oder Rhodankalium auf 200° in *Phtalimid* übergeht. Im ersteren Falle beträgt die Ausbeute an rohem Phtalimid 92 Proc. der theoretischen. Folgende Kennzeichen des Phtalimids werden als neu angegeben. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in flachen Prismen mit schräg abgestumpften Enden; in Benzol ist es fast, in Ligroïn ganz unlöslich. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure geht es in Phtalsäure über. Mit concentrirtem Ammoniak übergossen, geht es bei einigem Stehen in ein schweres, aus Rhomboëdern gebildetes Krystallpulver über, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Wislicenus<sup>2)</sup> beschriebenen *Phtalyldiamids*,  $C_6H_4(CONH_2)_2$ , besitzt. Diese Umwandlung ist als Reaction auf Phtalimid verwendbar. Von kochendem Essigsäureanhydrid wird Phtalimid nur langsam angegriffen, nach 12 Stunden war noch ein Theil unverändert; aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten *Acetylphtalimid*,  $C_6H_4(CO)_2N-C_2H_5O$ , in großen Pyramiden. Durch Umkrystallisiren aus *absolutem* Alkohol oder Eisessig gereinigt, schmilzt es bei 132 bis 135°, wird aber schon bei 100° durch längeres Erhitzen zersetzt. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Essigsäure und Phtalimid gespalten, ebenso durch Kochen mit Wasser und selbst 96 procentigem Alkohol. In kaltem Wasser ist es unlöslich, ebenso in Ligroïn, kaum löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, schwer in Aether, leicht in kochendem Eisessig oder Benzol.

Derselbe<sup>3)</sup> hat die bisher unbekannte freie *Phtalaminsäure*,  $C_6H_4(CO_2H, CONH_2)$ , erhalten, indem Er eine durch

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1398. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1286. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1401.

240 bis 260°, welche bei der Zersetzung ein bei 128° schmelzendes Gemenge von *Monochlorbenzoësäure* (3 Mol.) mit *Dichlorbenzoësäure* (1 Mol.) liefert. — Bei Erhöhung der Phosphorchloridmenge auf 4 bis 5 Mol. (die Reaction ist hier bei 280 bis 290° nach 12 Stunden beendigt) treten keine höher gechlorten Benzoësäuren auf, sondern neben den bisherigen Producten unter weiterer Steigerung des Phosgens *Perchlormethan* (wohl aus dem zweiten Carbonyl des Anhydrids gebildet) und Gemenge von *Di-* und *Trichlorbenzolen*; bei noch weiterer Steigerung (auf etwa 7 Mol.) wird kein Säurechlorid mehr erhalten, während als neue Producte *Perchlorbenzol*, *Pentachlorbenzol* und, wie es scheint, Tetra- und Trichlorbenzol auftreten. — Die Erwägung, daß die Bildung von o-Chlorbenzoësäure die von o-Chlorbenzotrichlorid voraussetze, führte zu Versuchen über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzotrichlorid; auch hierbei wurden zunächst Mono- und Dichlorbenzotrichlorid, dann neben Perchlormethan gechlorte Benzole bis zum Perchlorbenzol erhalten.

A. Piutti<sup>1)</sup> machte eine Mittheilung über die Einwirkung des *Phtalsäureanhydrids* auf *Amide* und *Amidophenole*. Die Amide einbasischer Säuren, mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen, geben *Phtalimid* und freie Säuren:  $R-\text{CONH}_2 + \text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_2\text{O}_2=\text{O} = \text{RCOOH} + \text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_2\text{O}_2=\text{NH}$ . Die Reaction verläuft um so glatter, je kleiner das Radical R ist, sie giebt fast theoretische Mengen von Phtalimid resp. substituirtem Phtalimid bei Formamid, Formanilid, Acetamid, Acetanilid, Aethylacetamid, kleinere bei Benzamid und Benzanilid; mit Oxamid ist sie erst bei 200 bis 205° vollständig, mit Cyanamid und Dicyanamid reagirt Phtalsäureanhydrid energisch unter Bildung von Cyansäure. Durch Schmelzen von Phtalanhydrid mit *p-Monoamidophenol* wird *p-Oxyphenylphtalimid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{[1]}(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_{[1]}$ , erhalten, welches aus Essigäther in glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 287 bis 288° krystallisirt, mit concentrirter Schwefelsäure ein *Sulfoderivat* — perlmutterglänzende Blättchen — und mit Acetanhydrid ein *Acetylderivat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4$ , bei 238,5°

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 251.

schmelzende Nadelchen, bildet. In Ammoniak löst es sich schwer, leicht dagegen in Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes der *p*-Oxyphenylphtalaminsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , welche bei  $289^\circ$  unter Spaltung in Wasser und Oxyphenylphtalimid schmilzt. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 verwandelt letzteres in *Trinitro-p-oxyphenylphtalimid*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})(\text{NO}_2)_3\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4$  (hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $210^\circ$ ), welches mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{OCOCH}_3)(\text{NO}_2)_3\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4$ , in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis  $177^\circ$  liefert. Bei keiner Reaction, der das *p*-Oxyphenylphtalimid unterworfen wurde, entstand Phtalimid oder Phenylphtalimid. *Triamidophenol* (*Pikramin*) liefert mit Phtalsäureanhydrid *Triphthalylamidophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , welches, da es in den gebräuchlichen Medien sehr wenig löslich ist, durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Es schmilzt oberhalb  $300^\circ$  und krystallisirt beim Erkalten. Mit Ammoniak und Anilin zersetzt es sich unter Bildung von Phtalimid resp. Phenylphtalimid. In Kalilauge löst es sich unter Erwärmung, Salzsäure fällt aus der Lösung *Pikramintriphtalsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_3$ , welche aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt und oberhalb  $300^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. In kalter Salpetersäure (1,48) löst sich der Körper zu einer rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher allmählich Phtalimid und dann *Diphtalyldiamidochinon*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , in seidenglänzenden gelben Nadeln krystallisirt  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_3 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{O}_2)(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_2 + \text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_2\text{O}_2=\text{NH}]$ . Es schmilzt gegen  $277^\circ$ , ist wenig löslich in Alkohol und Essigäther, etwas mehr in Essigsäure, leichter in Salpetersäure. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die essigsäure Lösung wird *Diphtalyldiamidohydrochinon*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{N}=\text{C}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , in kleinen glänzenden Prismen erhalten, die sich in siedendem Alkohol lösen, bei  $310^\circ$  noch nicht schmelzen, mit Acetanhydrid ein Acetylderivat geben und durch Salpetersäure wieder zu dem Chinon oxydirt werden. Letzteres reagirt lebhaft mit primären und secundären Aminen unter Bildung rother oder violetter Körper; mit Phenylhydrazin entsteht eine bei

173 bis 174° schmelzende Verbindung, welche aus heißem Alkohol in Prismen krystallisirt. Diese Verbindung, sowie die mit Amidobenzoësäure entstehende, sind noch näher zu untersuchen.

J. Guareschi<sup>1)</sup> hat durch partielle Oxydation des bei 107° schmelzenden Dichlornaphtalins mit Chromsäure in Essigsäure eine neue ( $\alpha$ -) *Monochlorphtalsäure*,  $C_6H_3Cl(COOH)_2$ , neben geringen Spuren eines Chinons erhalten. Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 184°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,16 Thle. der Säure. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt, giebt sie ein Phtaleïn, welches sich in Kalilauge mit schön violetter Farbe löst. Das *Silbersalz* ist ein mikrokrySTALLINISCHER, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Das *Anhydrid* sublimirt in farblosen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln. Aus dem bei 130 bis 131° schmelzenden Dibromnaphtalin wird auf demselben Wege eine bei 176 bis 178° schmelzende *Bromphtalsäure* erhalten.

Ch. Soret<sup>2)</sup> beschrieb die Form des  $\beta$ -*Monochlorphtalsäureanhydrids*<sup>3)</sup> als triklin. Axenverhältniß:  $a:b:c = 0,86625:1:1,15725$ . Winkel der Axen:  $zx = 109^\circ 11'$ ,  $xy = 115^\circ 6'$ ,  $yz = 108^\circ 4'$ . Beobachtete Flächen: (001), (100), (010), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (01 $\bar{1}$ ), (011), (01 $\bar{3}$ ), ( $2\bar{1}\bar{1}$ ), ( $2\bar{1}\bar{3}$ ). Die Krystalle sind verlängert in der Richtung der  $x$ -Axe, tafelförmig nach der  $z$ -Axe. Normalenwinkel: (001):(100) =  $57^\circ 13'$ , (100):(010) =  $53^\circ 43'$ , (001):(010) =  $57^\circ 30'$ , ( $\bar{1}\bar{1}0$ ):(100) =  $54^\circ 55'$ , (01 $\bar{1}$ ):(00 $\bar{1}$ ) =  $70^\circ 57'$ . — *Aldehydophtalsäure*,  $C_6H_4(COH, COOH)$ , bildet sehr dünne, gebrechliche Tafeln, die nicht vollständig gemessen werden konnten. Monoklin.  $a:b:c = 0,68752:1:?$ ;  $x/z = 112^\circ 48'$ . Flächen: (100), (001), (010), (110). Spaltbar sehr leicht nach (001), leicht nach (010). Normalenwinkel (100):(001) =  $67^\circ 12'$ , (010):(110) =  $57^\circ 38'$ . Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. *Calciumaldehydophtalat*  $[C_6H_4(COH)COO]_2Ca \cdot 2H_2O$ , bildet ziemlich gute, sehr kleine weiße Krystalle des monoklinen Systems.  $a:b:c = 1,73274:1:0,67366$ ;  $x/z = 110^\circ 28'$ .

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 185. — <sup>2)</sup> Arch. ph. nat. [3] 16, 461, 464. — <sup>3)</sup> Rée, dieser JB.: Sulfosäuren.

Flächen: (100), (011), (110), (310), ( $\bar{4}11$ ), ( $\bar{2}11$ ?). Normalenwinkel: (100):(110)= $58^{\circ}22'$ , (100):(011)= $72^{\circ}48'$ , (110):(011)= $52^{\circ}27'$ . Ebene der optischen Axen (010).

G. Stallard<sup>1)</sup> erhielt aus dem Bromnitronaphtalin, bzw. Bromamidonaphtalin, durch dessen Oxydation Guareschi<sup>2)</sup> die bei 174 bis 176° schmelzende *Monobromphtalsäure* gewonnen hatte, durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol  $\alpha$ -*Monobromnaphtalin*. Demnach müßte auch dem Bromatom der genannten Monobromphtalsäure die  $\alpha$ -Stellung zugeschrieben werden, wenn nicht die Angaben von Meldola<sup>3)</sup> entgegenständen. Dieselbe obige Diazoverbindung liefert mit Bromwasser ein Perbromid und dieses beim Erwärmen mit Eisessig ein *Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 130 bis 130,5°, welches mit dem sogenannten  $\gamma$ -Dibromnaphtalin identisch zu sein scheint. Bezüglich der weiteren theoretischen Speculationen muß auf das Original verwiesen werden.

F. Ahrens<sup>4)</sup> ist es gelungen, die *Terephtalsäure* nach der Sandmeyer'schen Methode in *Cyanterephtalsäure* und diese in *Trimellithsäure* überzuführen, doch mußte für den vorliegenden Zweck die Methode abgeändert werden, da die Amidoterephtalsäure sich in verdünnter Salzsäure nicht löst. Die Cyanterephtalsäure konnte nur in rohem Zustande, jedoch annähernd mit dem richtigen Stickstoffgehalt isolirt werden, die Trimellithsäure dagegen rein dargestellt werden<sup>5)</sup>. Gelegentlich dieser Arbeit sind folgende, bisher unbekannte Derivate der Terephtalsäure dargestellt worden. *Mononitroterephtalsäure-Methyläther*,  $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)_2$ , wird aus dem Silbersalz durch Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Aether in schönen, bei 70° schmelzenden Prismen. *Monoamidoterephtalsäure-Methyläther*,  $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2$ , aus dem Silbersalz durch Jodmethyl oder aus dem Nitroäther durch Reduktion erhalten, krystallisirt am besten aus Aether, schmilzt bei 126° und zeigt in alkoholischer oder ätherischer Lösung starke blaue

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 187. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 604; vgl. JB. f. 1884, 552. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 750. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1634. — <sup>5)</sup> Ausbeute ist nicht angegeben, die Synthese hat wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.



Fluorescenz. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung fällt das *salzsaure Salz*,  $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2 \cdot HCl$ , in weissen Nadeln, die durch Wasser sogleich zerlegt werden, in alkoholisch-salzsaurer Lösung aber mit *Platinchlorid* das Doppelsalz,  $[C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ , als schön krystallinischen Niederschlag ausscheiden. — Löst man in ein Gemisch von 10 Thln. Amidoterephthalsäure, 12 Thln. concentrirter Salzsäure und 30 Thln. Kupferchlorür unter Erwärmen und heftigem Umschütteln 4 Thle. Natriumnitrit allmählich zufließen, so scheidet sich nach Beendigung der heftigen Reaction *Monochlorterephthalsäure*,  $C_6H_3Cl(COOH)_2$ , als gelblichweisser Niederschlag ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol gereinigt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt über  $300^\circ$ . Das *Silbersalz*,  $C_6H_3Cl(COOAg)_2$ , ist ein weisser Niederschlag. Der in der gewöhnlichen Weise erhaltene *Methyläther*,  $C_6H_3Cl(COOCCH_3)_2$ , krystallisirt aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $60^\circ$ . Der *Aethyläther* bildet ein Oel. *Monochlorterephthalylchlorid*,  $C_6H_3Cl(COCl)_2$ , siedet gegen  $300^\circ$  und erstarrt theilweise krystallinisch; durch Ammoniumcarbonat wird daraus das *Monochlorterephthalamid*,  $C_6H_3Cl(CONH_2)_2$ , erhalten, welches sich aus verdünntem Alkohol in Krusten abscheidet, die erst oberhalb  $300^\circ$  schmelzen.

M. Fileti<sup>1)</sup> fand, dass die durch Oxydation von Brom-p-toluylsäure mit Kaliumpermanganat entstehende *Monobromterephthalsäure* im Gegensatz zu Fischli's<sup>2)</sup> Angabe nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure *wasserfrei* ist. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt  $296$  bis  $297^\circ$  und starker chromatischer Polarisation. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, sehr wenig in Wasser (auch siedendem) und Aether, unlöslich in Benzol. Das *Silbersalz* war von gelatinöser, nach dem Trocknen hornartiger Beschaffenheit und eignete sich nicht zur Analyse. Der mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellte

1) Gazz. chim. ital. 16, 284. — 2) JB. f. 1879, 686.

*Methyläther* krystallisirt in kleinen Prismen von starker chromatischer Polarisation, die bei 52 bis 53° (42° Fischli) schmelzen.

C. Schulze und E. Nägeli<sup>1)</sup> haben die Zweifel an der Identität der von Schulze und Barbieri<sup>2)</sup> aus Zersetzung von Eiweißstoffen mit Salzsäure sowie aus etiolirten Lupinenkeimlingen erhaltenen optisch activen<sup>3)</sup> *Phenylamidopropionsäure* mit dem synthetischen, optisch inactiven *Phenylalanin*<sup>4)</sup> dadurch gehoben, daß Sie ersteres<sup>5)</sup> nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp<sup>4)</sup> in *Tyrosin* überführten. Dasselbe wurde durch sein Aussehen sowie die Hoffmann'sche und Piria'sche Reaction identificirt. Sie glauben daher, daß die noch vorhandenen Differenzen in derselben Weise zu erklären sind, wie die sonst zwischen optisch activen und inactiven Modificationen derselben Substanz beobachteten.

A. Michael und G. M. Browne<sup>6)</sup> haben durch Einwirkung von Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) auf Phenylpropionsäure zwei neue *Monobromzimmtsäuren* erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht getrennt werden können. Die eine derselben, welche  $\beta$ -*Monobromzimmtsäure* genannt wird<sup>7)</sup>, bildet lange, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 158,5°, oder, aus Alkohol krystallisirt, rhombische Platten. Sie ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich. Durch Auflösen in kaltem, concentrirtem Ammoniak oder Kalilauge wird sie momentan in ein indifferentes, in Wasser unlösliches Oel zersetzt (charakteristischer Unterschied von den bisher bekannten Säuren, die sich ohne Zersetzung lösen). Das *Ammoniumsalz* bildet lange Nadeln, nicht zerfließlich und leicht löslich in Wasser, das *Baryumsalz* concentrisch gruppirte Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, leicht löslich in kaltem Wasser, das *Cadmiumsalz* concentrisch gruppirte Nadeln, das *Bleisalz* einen amorphen Nieder-

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 11, 201. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1377. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1414 (Schulze und Bofshard). — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1192. — <sup>5)</sup> Allerdings nur eine kleine Menge (1,2 g) S. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 1378. — <sup>7)</sup> Die bisher als  $\beta$ -Säure bezeichnete Bromzimmtsäure schlagen die Autoren vor *Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure* zu nennen.

schlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Mit Brom in Dampfform oder in Chloroform gelöst, verbindet sich die neue Säure leicht zu einer neuen *Tribromhydrozimmtsäure*<sup>1)</sup>. Dieselbe bildet trikline Prismen mit Domen, schmilzt bei 148° unter Entwicklung von Bromwasserstoff (der wieder erstarrte Rückstand schmilzt unter 50°), löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Chloroform und Benzol, weniger in kaltem, spärlich in kaltem Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt sich beim Stehen mit Wasser nach kurzer Zeit in ein neutrales Oel, sogleich in Berührung mit heissem Wasser. Von der zweiten neuen Bromzimmtsäure wird nur angegeben, daß sie der Allo- $\alpha$ -Bromzimmtsäure sehr ähnlich sei.

Dieselben<sup>2)</sup> erhielten durch Lösen von  $\alpha$ -Bromzimmtsäureäther in einer grossen Menge abgekühlter concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen nach beendigter Bromwasserstoffentwicklung (nach einigen Stunden) in Eiswasser Benzoylessigäther, welcher durch Auflösen in verdünnter Kalilauge von unverändertem Aethergetrennt wurde. Bezüglich Ihrer Auffassung der Reaction sei auf die Abhandlung verwiesen.

E. Erlenmeyer<sup>3)</sup> bemerkt zu der Mittheilung von Michael und Browne (S. 1456), daß Er die Addition von Bromwasserstoff an die *Phenylpropiolsäure* bereits im Jahre 1882 in Gemeinschaft mit H. Stockmeier<sup>4)</sup> ausgeführt habe. Es wurde zunächst eine neue *Monobromzimmtsäure* vom Schmelzpunkt 153,5° erhalten, die beim Behandeln mit Sodalösung Phenylacetylen,  $\beta$ -*Monobromstyrol*,  $C_6H_5-CBr=CH_2$ , und Phenylpropiolsäure lieferte. Mit concentrirter Schwefelsäure und darauf Wasser wurde Benzoylessigsäure und Bromacetophenon erhalten. Durch Bromwasserstoffsäure in der Wärme wurde die Säure unter Bildung von Acetophenon und wenig Phenyläthylaldehyd zersetzt; wird sie aber, in Eisessig gelöst, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, so entsteht eine *isomere*, bei 159 bis 160° schmelzende Säure, welche beim

---

<sup>1)</sup> Die Autoren schlagen vor, die bisherige  $\beta$ -Tribromhydrozimmtsäure Allo- $\alpha$ -tribromhydrozimmtsäure zu nennen. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1392. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1936. — <sup>4)</sup> Inaugur.-Dissert. Nürnberg 1883.

Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auch Acetophenon und Phenyläthylaldehyd, letzteren aber in relativ gröfserer Menge, liefert und mit welcher die bei 158,5° schmelzende Säure von Michael und Browne vielleicht identisch ist. Erlenmeyer betrachtet beide neue Säuren als *polymere* Bromzimmtsäuren von den Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CBr}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})\langle\text{O}\rangle\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CBr}-\text{C}_6\text{H}_5$  (Schmelzpunkt 153,5°) und  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CBr}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})\langle\text{O}\rangle\text{C}(\text{OH})-\text{CBr}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ . Er glaubt, dafs derartige Verkettungen von zwei (oder mehr) Molekülen derselben oder verschiedener Säuren öfters vorkommen und erklärt sich so z. B. die Traubensäure, Fumarsäure, Margarinsäure u. s. w., sowie die Existenz saurer Salze einbasischer Carbonsäuren <sup>1)</sup>.

Nach A. Valentini <sup>2)</sup> verbindet sich *p*-Methoxyzimmtsäure-Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ , vom Schmelzpunkt 89°, in Chloroformlösung mit Brom zu einem Dibromid, dem *p*-Methoxydibromhydrozimmtsäure-Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{COOCH}_3$ . Derselbe bildet aus Chloroform farblose, bei 118° (uncorr.) schmelzende Krystalle.

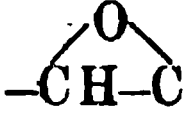
E. Erlenmeyer und J. Rosenheck <sup>3)</sup> theilen mit, dafs, entgegen der Angabe von Dittmar <sup>4)</sup>, Zimmtsäure durch Chlorjodlösung unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingungen quantitativ in Phenyljodhydracrylsäure (*Phenyl-β-hydroxy-α-jodpropionsäure*) übergeführt werde. Diese wird aus Benzol in schönen, grofsen Krystallen erhalten, welche bei 137 bis 139° unter Zersetzung schmelzen. Gegen Alkalien verhält sie sich wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff wurde eine Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClJO}_4$  erhalten, welche als  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})\langle\text{O}\rangle\text{C}(\text{OH})-\text{CHJ}-\text{CHCl}-\text{C}_6\text{H}_5$  aufgefaßt wird.

E. Erlenmeyer jun. <sup>5)</sup> giebt an, dafs die Phenylglycidsäure von Plöchl <sup>6)</sup> wohl charakterisirte Hydroxylamin- und

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1870, 652, Note <sup>3)</sup>. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 424. —

<sup>3)</sup> Ber. 1886, 2464. — <sup>4)</sup> In der JB. f. 1885, 1679 besprochenen Abhandlung.

— <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2576. — <sup>6)</sup> JB. f. 1883, 1202.

Phenylhydrazinverbindungen liefere und die Laubenheimer-V. Meyer'sche Thiophenreaction gebe. Er glaubt daher, daß sie nicht Phenylglycidsäure, sondern *Phenylpyrotraubensäure* sei, während die Formel der wahren Phenylglycidsäure,  $C_6H_5$    $-CH-CH-CO_2H$ , der Glaser'schen „Phenylloxyacrylsäure“ zukomme.

Auch A. Lipp<sup>1)</sup> ist der Meinung, daß nicht Plöchl's Säure, sondern die *Phenylloxyacrylsäure* Glaser's<sup>2)</sup> als die wahre *Phenylglycidsäure* anzusehen sei und zwar deshalb, weil die p-Nitrophenylloxyacrylsäure, welche aus p-Nitrophenylchlormilchsäure in derselben Weise erhalten wird, wie die nicht nitrierte Verbindung aus der Phenylchlormilchsäure, unzweifelhaft die Constitution einer Glycidsäure besitze. Die *p-Mononitrophenylloxyacrylsäure*<sup>3)</sup> wird in besonders schönem Zustande erhalten, wenn p-Nitrophenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure mit der der Gleichung  $C_6H_5ClNO_2 + 2KOH = C_6H_5KNO_2 + KCl + 2H_2O$  entsprechenden Menge alkoholischen Kali's gemischt, die Mischung etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und dann in 6 bis 8 Vol. Wasser gegossen wird; aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung scheidet sich die p-Nitrophenylloxyacrylsäure in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Sie ist beständig und wird auch durch längeres Kochen mit Wasser nicht merklich zersetzt. Sie löst sich selbst in kochendem Wasser schwer und krystallisirt aus der heiß gesättigten Lösung in farblosen Blättchen. In kaltem Alkohol ist sie gleichfalls schwer, in heißem leicht löslich. Sie schmilzt bei 186 bis 188° unter vollständiger Zersetzung. Wird die Säure mit einem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser gekocht, so löst sie sich allmählich unter Abscheidung einer rothen, harzigen Substanz, welche selbst ein Zersetzungsproduct des durch seinen Geruch bemerkbaren *p-Mononitrophenyläthylaldehyds* ist; die wässerige Lösung enthält das Hauptproduct der Reaction, *p-Mononitrophenylglycerinsäure*. Diese ist in heißem Wasser leicht

1) Ber. 1886, 2643. — 2) JB. f. 1867, 423. — 3) Erlenmeyer, JB. f. 1881, 807.

löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, verwachsenen, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°. In Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Sie wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° nicht verändert. Durch rauchende Salzsäure wird p-Nitrophenyloxyacrylsäure, wie schon Erlenmeyer angab, unter spontaner Erwärmung in *p-Mononitrophenyl-β-chlormilchsäure* verwandelt. Diese bildet, wie die α-Säure, kleine farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen; sie wird jedoch, zum Unterschiede von der α-Säure, durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt und zerfällt, zwei Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, vollständig in Salzsäure, Kohlensäure und ein rothes Harz. Ebenso bei gleicher Behandlung mit *Salzsäure* (1,10 spec. Gewicht<sup>1)</sup>. Wird eine Lösung von p-nitrophenyl-β-chlormilchsaurem Baryt zum Kochen erhitzt (das Salz der α-Säure bleibt hierbei unverändert), so zerfällt sie unter Kohlensäureentwicklung in Chlorbaryum und *p-Mononitrophenyläthylaldehyd*,  $C_6H_4(NO_2)CHCl-CH(OH)-COOba' = C_6H_4(NO_2)CH_2-CHO + CO_2 + baCl$  analog dem Zerfall der Phenyl-β-chlormilchsäure mit Natriumcarbonat in Kohlensäure, Chlornatrium und Phenyläthylaldehyd<sup>2)</sup>. Der p-Nitrophenyläthylaldehyd scheidet sich beim Erkalten in weissen, büschelförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86° aus, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Er ist äusserst veränderlich und wird durch längeres Kochen mit Wasser, schneller beim Erwärmen mit Sodalösung unter Bildung eines rothgelben Harzes zersetzt. Beim Erwärmen der p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure mit Sodalösung wird daher nur letzteres Harz

<sup>1)</sup> p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure wird hierdurch (schneller bei 180°) unter Wasserabspaltung in *p-Mononitro-α-chlorzimmtsäure*,  $C_6H_4(NO_2)-CH=CCl-CO_2H$ , übergeführt, zolllange, stark glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 224°, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem etwas, in heissem Alkohol ziemlich leicht lösen; aus letzterem scheidet sich die Säure grösstentheils in warzenförmig verwachsenen Prismen aus. —

<sup>2)</sup> Baeyer, JB. f. 1880, 585.

erhalten, während die  $\alpha$ -Säure hierbei glatt in p-Nitrophenyloxyacrylsäure übergeht; letztere Säure entsteht aber auch aus der  $\beta$ -Säure durch Behandlung mit alkoholischem Kali und sie ist eben wegen dieser Bildung aus beiden Isomeren als *p-Mono-*

*nitrophenylglycidsäure*,  $C_6H_4(NO_2)\overset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}-\text{COOH}$ , aufzufassen. — *o-Mononitrophenyloxyacrylsäure*<sup>1)</sup>, welche man aus o-Nitrophenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder auch Kochen mit Sodalösung erhält<sup>2)</sup>, verhält sich zu Chlorwasserstoff der p-Säure ganz analog; die Vereinigung damit findet noch energischer statt. Die dadurch entstehende *o-Mononitrophenyl- $\beta$ -chlormilchsäure* krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in büschelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 125 bis 126° unter theilweiser Zersetzung schmelzen (die  $\alpha$ -Säure in Tafeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°). Sie wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt unter Entwicklung eines an Phenyläthylaldehyd erinnernden Geruches (o-Nitrophenyläthylaldehyd?). Mit alkoholischem Kali liefert sie dieselbe o-Nitrophenyloxyacrylsäure, aus der sie dargestellt wurde. Letztere Säure ist demnach ebenfalls als eine Glycidsäure, *o-Mononitrophenylglycidsäure*, aufzufassen. Wie zu Chlorwasserstoff verhält sie sich jedenfalls auch zu Bromwasserstoff und die von Morgan<sup>2)</sup> auf diesem Wege erhaltene Säure ist demnach als *o-Nitrophenyl- $\beta$ -brommilchsäure*,  $C_6H_4(NO_2)CHBr-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ , aufzufassen, wodurch sich die Abweichung vom Schmelzpunkte der  $\alpha$ -Säure erklärt.

J. Plöchl<sup>3)</sup> erkennt die isomeren Nitrophenyloxyacrylsäuren nach Lipp's vorstehender Untersuchung als *p-* und *o-Mononitrophenylglycidsäuren* an, findet aber gerade in ihrer Constitution eine Stütze für die Auffassung Seiner<sup>4)</sup> *Phenylglycidsäure* als solcher. Denn, sowie diese durch Erhitzen von Benzoylimido-

<sup>1)</sup> Baeyer, JB. f. 1880, 585. — <sup>2)</sup> Morgan's (JB. f. 1884, 1242) bei 94° schmelzende Säure,  $C_9H_9NO_6$ , ist nach Lipp nichts Anderes als krystallwasserhaltige o-Nitrophenyloxyacrylsäure,  $C_9H_7NO_5 + H_2O$ . — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3167. — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 1202.



zimmtsäureanhydrid mit Salzsäure entsteht, so geht das analoge, durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Hippursäure und Acetanhydrid erhaltene Anhydrid beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° zunächst in die entsprechende farblose *p-Mononitrobenzoylimidozimmtsäure*, sodann bei weiterem Erhitzen auf 120 bis 130° in p-Nitrophenylglycidsäure oder vielmehr in deren Zersetzungsproducte durch Salzsäure über. Ebenso gelang es, durch Zersetzung der p-Nitrobenzoylimidozimmtsäure mit Schwefelsäure Lipp's *p-Mononitrophenylglycerinsäure* in sehr geringer Menge zu erhalten. Gegen die Auffassung Seiner Phenylglycidsäure als *Phenylpyrotraubensäure* durch Erlenmeyer jun. (S. 1458) führt Er an: 1) dafs sie sich bei längerem Liegen an feuchter Luft unter Bildung von Benzaldehyd zersetze, 2) dafs sie mit Salzsäure bei höherer Temperatur ein polymeres Phenyläthylenoxyd vom Schmelzpunkt 171° liefere (Phenylpyrotraubensäure sollte hierbei polymeren Phenyläthylaldehyd geben), 3) dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylglycidsäure ein Körper  $C_9H_7NO$ , das *Anhydrid der Imidozimmtsäure*,  $C_6H_5$

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}- \end{array}$$
 , entstehe und dafs somit auch die Reaction von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin (welche Er zum Theil schon vor Jahren beobachtet habe) erklärlich sei. Dagegen glaubt Plöchl nunmehr als die wahre *Phenylpyrotraubensäure* einen Körper ansprechen zu dürfen, der durch Behandlung von Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, aus heifsem Wasser, worin er leicht löslich ist, in schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161° krystallisirt und mit Eisenchlorid keine grüne Färbung giebt.

W. H. Perkin (jun.) und A. Calman<sup>1)</sup> machten eine weitere (vierte<sup>2)</sup> Mittheilung über die *Benzoylessigsäure* und ihre Derivate. *Benzoylessigsäure-Methyläther*,  $C_6H_5CO-CH_2-COOCH_3$ , wird aus *Phenylpropionsäure-Methyläther* (einem farblosen Oele) ebenso bereitet wie die entsprechende Aethylverbindung. Er bildet ein fast farbloses Oel und wird durch Destillation nicht so leicht

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 154. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1512 u. 1515.

zersetzt wie der Aethyläther. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie jener. Eine ätherische Lösung von Natriumäthylat giebt einen weissen Niederschlag von *Natriumbenzoylessigsäure-Methyläther*,  $C_6H_5-CO-CHNa-COOCH_3$ , welcher sich in Wasser und Alkohol leicht löst und viel beständiger ist als die analoge Aethylverbindung. Durch Umsetzung mit Benzylchlorid wurde daraus der *Benzylbenzoylessigsäure-Methyläther*,  $C_6H_5-CO-CH(C_7H_7)-COOCH_3$ , ein Oel vom Siedepunkte 250 bis 255°, bei 55 mm Druck erhalten. *Methylbenzoylessigäther*,  $C_6H_5-CO-CH(CH_3)COOC_2H_5$ , wurde durch Einwirkung einer Lösung von (11 g) Natrium in (120 g) absolutem Alkohol auf ein Gemisch von (90 g) Benzoylessigäther und (80 g) Jodmethyl bereitet. Er siedet unter 300 mm Druck bei 235°, unter 225 mm Druck bei 226 bis 227°. Durch längeres Stehen einer Mischung desselben mit concentrirter Schwefelsäure wurde die freie *Methylbenzoylessigsäure* dargestellt, jedoch nicht rein erhalten. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und *Aethylphenylketon*. Der Methylbenzoylessigäther wird (in Phosphoroxchlorid gelöst) durch allmählich unter guter Kühlung eingetragenes Phosphorpentachlorid in *α-Methyl-β-chlorzimmtsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5-CCl=C(CH_3)-COOC_2H_5$ , und die entsprechende freie Säure übergeführt, welche durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge getrennt werden. Ersterer bildet ein Oel vom Siedepunkt 230 bis 233° bei 300 mm Druck; die *α-Methyl-β-chlorzimmtsäure* krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen Nadeln. Sie schmilzt bei 116° und destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Benzol, weniger in Petroleumäther. Durch Erhitzen ihres *Silbersalzes* wird ein farbloses Oel (Methylchlorstyrol?) erhalten. Durch Natriumamalgam wird der *α-Methylbenzoylessigäther* in *α-Methyl-β-phenyl-β-oxypropionsäure*,  $C_6H_5-CH(OH)-CH(CH_3)-COOH$ , übergeführt. Dieselbe schmilzt bei 124 bis 125°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und heissem Wasser, wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen, aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol in flachen Nadeln.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen mit röthlichbrauner Farbe. Das *Ammoniumsalz* bildet federartige Nadeln und giebt mit Silbernitrat einen schweren, krystallinischen Niederschlag des *Silbersalzes*,  $C_{10}H_{11}O_3Ag$ . *Propylbenzoylessigäther*,  $C_6H_5-CO-CH(C_3H_7)COOC_2H_5$ , aus Benzoylessigäther, Natriumäthylat und Propyljodid erhalten, ist ein Oel vom Siedepunkt 250 bis 252° bei 300 mm Druck, welches durch Kochen mit schwacher, alkoholischer Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und *Butylphenylketon*,  $C_6H_5-CO-CH_2-C_3H_7$ , ein Oel vom Siedepunkte 236 bis 238° bei 720 mm Druck, gespalten wird. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf den genannten Aether wird  $\alpha$ -*Propyl- $\beta$ -chlorzimmtsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5-CCl=C(C_3H_7)COOC_2H_5$ , ein Oel vom Siedepunkt 247 bis 249° (bei 300 mm), neben freier  $\alpha$ -*Propyl- $\beta$ -chlorzimmtsäure* erhalten. Diese schmilzt bei 121° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in langen, farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Benzol, schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem krystallisirt sie in triklinen Prismen, deren Form Haushofer<sup>1)</sup> näher untersuchte. Das *Silbersalz*,  $C_{12}H_{13}ClO_3Ag$ , ist ein amorpher, weißer Niederschlag. — Der in analoger Weise dargestellte *Isopropylbenzoylessigäther*,  $C_6H_5-CO-CH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$ , siedet unter 225 mm Druck bei 236 bis 237° und giebt, mit alkoholischem Kali gekocht, das bereits von Popoff<sup>2)</sup> beschriebene *Isobutylphenylketon*,  $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ , vom Siedepunkt 227 bis 228° (bei 720 mm). *Isobutylbenzoylessigäther*,  $C_6H_5-CO-CH[CH_2-CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$ , siedet bei 246 bis 247° (225 mm Druck) und giebt zersetzt das *Isoamylphenylketon*,  $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ , vom Siedepunkt 240 bis 241° (bei 720 mm). — Läßt man eine Lösung von Dibenzoylbernsteinsäureäther in concentrirter Schwefelsäure 12 Stunden stehen und gießt sie dann in Eis, so scheidet sich *Diphenylfurfurandicarbonsäureäther* als ein Oel aus, welches nach dem Aufnehmen in heißem Alkohol in schönen, canariengelben Prismen krystallisirt<sup>3)</sup>. Durch viertelstündiges

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1538. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 466. — <sup>3)</sup> Haushofer, JR. f. 1885, 1556.

Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung wird die früher<sup>1)</sup> beschriebene *Diphenylfurfurandicarbonsäure* in reichlicherer Menge erhalten. Diese unterscheidet sich von der Dimethylfurfurandicarbonsäure (Carbopyrotritarsäure) wesentlich dadurch, daß sie beim Erhitzen nicht Kohlensäure verliert, sondern in das *Anhydrid*,  $C_{18}H_{10}O_4$ , übergeht. Perkin hält es daher für möglich, daß beide Säuren eine verschiedene Constitution besitzen und daß, auch nachdem Fittig<sup>2)</sup> es zweifelhaft gemacht hat, ob Carbopyrotritarsäure ein Furfuranderivat ist, Seine (Perkin's) Säure doch als solches anzusehen sei.

W. H. Perkin (jun.<sup>3)</sup>) machte eine weitere Mittheilung über *Benzoylessigsäure*, deren Inhalt bereits in den Jahresbericht übergegangen ist<sup>4)</sup>.

W. H. Perkin (jun.) und G. Bellenot<sup>5)</sup> haben Ihre<sup>6)</sup> Untersuchung der *p-Mononitrobenzoylessigsäure* ausführlich mitgetheilt. Im Folgenden sind nur die bisher nicht beschriebenen Verbindungen berücksichtigt. *p-Mononitrobenzoylessigsäure-Methyläther*,  $C_6H_4(NO_2)CO-CH_2-COOCH_3$ , wird durch Sättigen einer gut abgekühlten Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in den schon beschriebenen<sup>7)</sup> Krystallen vom Schmelzpunkt 106 bis 107°. Seine alkoholische Lösung giebt mit der berechneten Menge Natrium-methylat oder -äthylat einen dicken Niederschlag gelber Krystalle der sehr beständigen *Natriumverbindung*,  $C_6H_4(NO_2)-CO-CHNa-COOCH_3$ . Durch Erwärmen derselben mit Benzylchlorid und etwas Alkohol auf 150° wird *Benzyl-p-nitrobenzoylessigsäure-Methyläther*,  $C_6H_4(NO_2)CO-CH(C_7H_7)COOCH_3$ , erhalten, welcher sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 57° ausscheidet. Der *p-Mononitrobenzoylessigsäure-Aethyläther* krystallisirt aus einer Mischung von 1 Thl. Benzol und 2 Thln. Petroleumäther in der bereits beschriebenen<sup>6)</sup> Form. Sein Schmelzpunkt wird zu 74 bis 76° angegeben (früher 49

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1516. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1353. — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 7, 357; 8, 101. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1515 ff. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 49, 440. — <sup>6)</sup> JB. f. 1884, 1263; f. 1885, 1519. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1521.

49 bis 50°). Seine sehr beständige *Natriumverbindung* krystallisirt aus siedendem Alkohol in orangegelben Nadeln von dunklerer Farbe als die Methylverbindung; die wässrige Lösung giebt mit den Salzen der Schwermetalle gefärbte Niederschläge, auch mit Eisenchlorid, während die alkoholische Lösung durch letzteres nur braunroth gefärbt wird. Durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Jodallyl wurde *Allyl-p-nitrobenzoylessigäther*,  $C_6H_4(NO_2)-CO-CH(C_3H_5)COOC_2H_5$ , erhalten, welcher, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 45 bis 46° schmilzt. Die entsprechende Säure konnte nicht isolirt werden, an ihrer Stelle entstand beim Erhitzen des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° Kohlensäure und ein Keton.

Wird nach F. Tiemann<sup>1)</sup> ein inniges Gemenge gleicher Theile *Cumarin* und *Phosphorpentasulfid* im Paraffinbade auf 120° erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden, diese nach dem Erkalten und Pulverisiren mit Benzol ausgezogen, das Benzol abdestillirt und der schmierige Rückstand mit verdünntem Alkohol ausgekocht, so krystallisirt daraus beim Erkalten *Thiocumarin*,  $C_6H_4=[-CH=CH-CS-O-]$ , in langen, goldgelben Nadeln, welche, durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 101° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser und Ligroin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt keinen charakteristischen Geruch. Das Thiocumarin bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von *o-Cumarsäure* und Phosphorsulfid. Das Schwefelatom ist sehr beweglich, woraus die angenommene Formel folgt. Kocht man eine verdünnt-alkoholische Lösung des Thiocumarins kurze Zeit mit Kalilauge, so fällt Salzsäure aus der Lösung reines Cumarin. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche auf Cumarin nicht einwirken, reagiren leicht auf Thiocumarin. Das durch ersteres entstehende *Cumaroxim*,  $C_6H_4=[-CH=CH-C(=NOH)-O-]$ , krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung wird durch

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1661.

Eisenchlorid braunroth. Das Cumaroxim löst sich auch leicht in Säuren und Alkalien; durch letztere wird es selbst bei anhaltendem Kochen nicht verändert, durch längeres Erhitzen mit Salzsäure aber in Cumarin und Hydroxylamin gespalten. Durch Kochen von Cumaroxim mit Natriumäthylat, Jodäthyl und Alkohol am Rückflusskühler wird *Cumaroximäthyläther*,  $C_6H_4=[-CH=CH-C(NO C_2H_5)-O-]$ , erhalten, welcher aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt  $50^\circ$  krystallisirt und nicht unzersetzt destillirt; er wird weder von wässriger noch alkoholischer Kalilauge angegriffen. *Dihydrocumaroxim*,  $C_6H_4=[-CH_2-CH_2-C(NOH)-O-]$ , entsteht bei mehrtägiger Behandlung von Cumaroxim mit Natriumamalgam und Wasser und wird der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Melilotsäureanhydrid gespalten. Wird *Thiocumarin* in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. *Phenylhydrazin* bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (etwa vier Tage) erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten die *Verbindung*  $C_6H_4=[-CH=CH-C(N_2HC_6H_5)-O-]$ , welche umkrystallisirt lange, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $143$  bis  $144^\circ$  bildet. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Aether und Benzol, sowie mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Viel langsamer als mit Phenylhydrazin reagirt Thiocumarin mit Anilin, die Schwefelwasserstoffentwicklung dauert 10 Tage. Die dabei entstehende Verbindung ( $C_6H_4=[-CH=CH-C(NC_6H_5)-O-]$ ?) ist sehr unbeständig, sie zerfällt unter Aufnahme von Wasser äußerst leicht in Cumarin und Anilin. Durch ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Thiocumarin nicht angegriffen. — Bei der Einwirkung von *Phosphorsulfid* auf *Cumaron* (zwecks Darstellung von Thionaphten) wurde kein bestimmtes Resultat erhalten <sup>1)</sup>.

W. Will und P. Beck <sup>2)</sup> machten eine weitere <sup>3)</sup> Mittheilung zur Kenntniss des *Umbelliferons*. Zur Darstellung der  $\alpha$ -Dimethyl-

---

<sup>1)</sup> Vgl. V. Meyer, diesen JB. S. 1193. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1777; s. a. P. Beck, Inaugur. Dissert. Erlangen 1884. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 931.

*umbellsäure* vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  wurde ein neues Verfahren unter möglichster Vermeidung der Wärme ausgearbeitet, welches sich auszüglich nicht wiedergeben läßt. Man reinigt sie durch Ueberführung in das Baryum- oder Calciumsalz. Das *Baryumsalz*,  $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$ , wird aus der syrupdicken Lösung durch absoluten Alkohol in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden, das *Calciumsalz*,  $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ca \cdot 2H_2O$ , bildet eine weiße Krystallmasse. *Aethylumbelliferon*,  $C_6H_3(OC_2H_5)_2 = [-CH=CH-CO-O-]$ , wird durch Kochen gleicher Moleküle Umbelliferon, Jodäthyl und Kalihydrat in alkoholischer Lösung gewonnen und krystallisirt in schönen, meist schwach röthlich gefärbten Blättchen, die bei  $88^{\circ}$  unter Entwicklung des Cumarin-geruches schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, kaum in Wasser. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert abgeschieden; in Alkalien und deren Carbonaten ist es in der Kälte fast unlöslich, beim Kochen ohne Veränderung löslich.  $\alpha$ -*Diäthylumbellsäure*,  $\alpha-C_6H_3[(CH=CH-COOH)_{(1)}, OC_2H_5_{(2)}, OC_2H_5_{(4)}]$ , kann, da sie nicht so leicht in die  $\beta$ -Säure übergeht, wie die methyilirte Säure, durch Erhitzen gleicher Moleküle Aethylumbelliferon, Jodäthyl und Natrium (in Alkohol gelöst) in geschlossenem Rohre bei  $100^{\circ}$  dargestellt werden. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $106,5^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Zur Gewinnung von  $\beta$ -*Diäthylumbellsäure* wurden 10 g Aethylumbelliferon mit 9 g Jodäthyl und 2,5 g Natrium (in Alkohol gelöst) sechs Stunden lang auf  $150^{\circ}$  erhitzt, nach Wasserzusatz der Alkohol verjagt, filtrirt, mit Salzsäure gefällt, die so erhaltene braune Masse mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weißen Krystallen vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$ , schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, leicht in Aether, in Alkohol schwerer als die  $\alpha$ -Säure. Sie entsteht auch aus letzterer (unter theilweiser



Zersetzung) durch längeres Erhitzen zum Kochen. — Gegen Brom verhalten sich die alkylirten Umbelliferone dem Cumarin analog. Wird eine Lösung von 5 g Methylumbelliferon in 1 Liter Schwefelkohlenstoff mit 5 g Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) versetzt und dann abdestillirt, so entweicht reichlich Bromwasserstoff. Aus dem Rückstande läßt sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) *Monobrommethylumbelliferon*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH=CHBr-CO-O-]$ , in langen, weissen Nadeln erhalten, die gereinigt bei 154 bis 154,5° schmelzen. Es ist in Wasser nicht löslich, sehr schwer in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol und in Aether. Die verdünnte, alkoholische Lösung fluorescirt grün. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (bei zu grosser Concentration ist die Reaction explosionsartig!) wird es in *p-Methoxycumarilsäure*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH=C(COOH)-O-]$ , verwandelt, welche, durch das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_7O_4)_2Ba \cdot 4H_2O$ , gereinigt, aus verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 195,5 bis 196,5° krystallisirt, sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser löst. Durch Behandlung ihrer alkalischen Lösung mit Natriumamalgam geht sie in *p-Methoxyhydrocumarilsäure*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH(COOH)-O-]$ , über. Diese wird der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet harte Säulen vom Schmelzpunkt 114°, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. *p-Methoxycumaron*,  $C_6H_3(OCH_3)=[-CH=CH-O-]$ , wurde aus p-methoxycumarilsaurem Silber durch Erhitzen im Kohlensäurestrom und Destilliren des stark alkalisch gemachten Destillates im Dampfstrom gewonnen. Ueber Chlorcalcium getrocknet und destillirt (bei 178 bis 180°), bildet es ein farbloses Oel von angenehmem Blumengeruche, schwerer als Wasser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Monobromäthylumbelliferon*, wie die entsprechende Methylverbindung erhalten, bildet silberglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 115,5°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt intensiv violett. *p-Aethoxycumarilsäure* bildet lange,

verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, *p*-Aethoxyhydrocumarilsäure harte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 119°. Beide sind den methylierten Säuren ähnlich. Durch Zusatz von überschüssigem Brom zu Lösungen des Methyl- und Äthylumbelliferons in Eisessig werden *Dibromverbindungen* erhalten, welche sich theils freiwillig abscheiden, theils durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden werden. Das *Dibrommethylumbelliferon*,  $C_{10}H_6Br_2O_3$ , krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 249 bis 251°. Das diesem sehr ähnliche *Dibromäthylumbelliferon*,  $C_{11}H_8Br_2O_3$ , schmilzt bei 216°.

S. Gabriel<sup>1)</sup> untersuchte die Frage, wie viel Wasserstoffatome des *Homo-o-phthalimids*,  $C_6H_4=[-CH_2[1]-CO-NH-CO[2]-]$ , sich durch Metall ersetzen lassen, in der Weise, daß Er das entstandene Salz durch Jodmethyl sogleich in den betreffenden Methyläther überführte. Durch einstündiges Digeriren bei 100° von 1 g Homophthalimid mit 1 g Kalihydrat, 4 g Jodmethyl und 14 ccm Methylalkohol wurde ein *Dimethylhomo-o-phthalimid*,  $C_{11}H_{11}NO_2=C_6H_4-[-C(CH_3)_2-CO-NH-CO-]$ , erhalten, welches bei 119 bis 120° schmilzt, aus siedendem Wasser in flachen Nadeln krystallisirt, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und unzersetzt destillirbar ist. Es löst sich in fixen Alkalien mit Leichtigkeit und nimmt bei nochmaligem Erhitzen mit Jodmethyl, Methylalkohol und Kali noch eine Methylgruppe auf, so daß ein *Trimethylhomo-o-phthalimid*,  $C_{12}H_{13}NO_2=C_6H_4-[-C(CH_3)_2-CO-NCH_3-CO-]$ , resultirt. Dasselbe schmilzt bei 102 bis 103°, sublimirt langsam auf dem Wasserbade, scheidet sich aus wenig heissem Alkohol in kurzen, derben Krystallen, aus Wasser in langen, gezahnten Nadeln ab und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Alkalien aber nicht löslich. Dieselbe Trimethylverbindung entsteht auch durch weiteres Methylieren von *Homo-o-phthalmethylimid*,  $C_6H_4=[-CH_2-CO-NCH_3-CO-]$ . Dieses wird durch Erhitzen von homo-o-phthalsaurem Methylamin bis zum Aufhören der Blasenbildung und darauf folgendes Destil-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2363.

liren (bei 314 bis 318°) erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° und löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien. Das *Trimethylhomo-o-phthalimid* wird durch Erhitzen mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (fünf Stunden auf 230 bis 240°) in Trimethylamin und einen Körper,  $C_{11}H_{10}O_3$ , gespalten, der sich aus wenig siedendem Alkohol in farblosen, flachen Krystallen ausscheidet, bei 82,5 bis 83° schmilzt und sich wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure,  $C_{11}H_{10}O_4$ ,  $C_6H_4 = [-C(CH_3)_2-CO-O-CO-]$ , verhält; er löst sich langsam in Alkalien und Ammoniak, letztere (neutrale) Lösung giebt mit Silbernitrat ein schleimiges, beim Kochen pulverig werdendes *Silbersalz*,  $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$ . Dasselbe Anhydrid entsteht auch neben Ammoniak beim Erhitzen von Dimethylhomophthalimid mit Salzsäure,  $C_6H_4 = [-C(CH_3)_2-CO-NH-CO-] + H_2O = C_6H_4 = [-C(CH_3)_2-CO-O-CO-] + NH_3$ . Aus diesen Thatsachen ergeben sich, wenigstens mit Wahrscheinlichkeit, die im Obigen benutzten Formeln.

R. Meyer<sup>1)</sup> hat die von Ihm in Gemeinschaft mit E. Müller<sup>2)</sup> ausgeführte Synthese der isomeren *Cuminsäuren* eingehend beschrieben.

M. Fileti<sup>3)</sup> erhielt *Cuminsäureamid* (14 g) neben einer größeren Menge (30 g) *Cumonitril* beim Erhitzen von *Cuminsäure* (164 g) mit *Kaliumsulfocyanat* (50 g) am Rückflusskühler auf 240° (5 Stunden) und zuletzt auf 300° (1 Stunde). Das Cumonitril siedete unter 733,8 mm Druck bei 243 bis 244° (Faden ganz im Dampf). Das Cuminamid ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und in Aether wenig löslich, reichlich in Alkohol und siedendem Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 153,5°, die optisch zweiaxig sind. Durch Kochen mit Salzsäure oder mäßig concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert, ebenso wenig beim Sättigen seiner Lösung in Alkohol oder Aether

1) J. pr. Chem. [2] 34, 91. — 2) JB. f. 1882, 956. — 3) Gazz. chim. ital. 16, 281.

mit Chlorwasserstoff und Eindampfen. Die kochende wässrige Lösung giebt nicht mit Silberoxyd und Kupferoxyd, aber mit gelbem *Quecksilberoxyd* ein Salz,  $\{[C_6H_4(C_3H_7)CONH], Hg\}_2 \cdot 3H_2O$ , welches aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich; die alkoholisch wässrige Lösung wird durch Kochen mit gefälltem Kupfer nicht verändert.

P. Alexejeff<sup>1)</sup> theilte mit, daß wie Nitrocuminsäure<sup>2)</sup> auch das derselben entsprechende *Mononitrocuminol*, sowie der *Mononitrocuminsäure-Aethyläther* durch das Licht geröthet wird; aus letzterem entsteht ein rother, amorpher Körper, der scheinbar mit demjenigen identisch ist, welcher aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung von Paterno und Fileti durch Salzsäuregas erhalten wird. Er glaubt, daß die Rothfärbung der *Mononitrocuminsäure* auf einer Oxydation ihres tertiären Wasserstoffatoms beruhe und findet diese Annahme dadurch bestätigt, daß *Mononitrooxycuminsäure* sich am Lichte nicht verändert.

Nach J. B. Negri<sup>3)</sup> krystallisirt *Mononitrocuminsäure* im monoklinen System.  $a:b:c = 1,5504:1:1,2551$ ;  $\beta = 80^\circ 5' 41''$ . Beobachtete Formen: (001), (010), (011), (110), (111), ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}01$ ), ( $\bar{2}01$ ). Entwicklung der Krystalle nach der Axe  $a$  mit vorherrschendem (011). Zwillinge nach (100), Zwillingssebene unsicher. Ebene der optischen Axen (010). Spitze Bisectrix negativ:  $\rho > \nu$ .  $2E = 64^\circ 25'$ ,  $\beta = 1,6812$ ,  $2V = 36^\circ 58'$  (für Na). Pleochroismus schwach.

M. Tortelli<sup>4)</sup> hat die von Skraup und Brunner<sup>5)</sup> durch Oxydation des m-Toluchinolins erhaltene neue *m-Chinolinbenzcarbonsäure* (die siebente und letzte der theoretisch möglichen Chinolincarbonsäuren) auf einem anderen Wege ebenfalls und unabhängig erhalten, nämlich durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf  $\alpha$ -*Amidophthalsäure*. Diese wurde in Form ihres *Zinnchlorürdoppelsalzes*,  $C_8H_5(NH_2)O_4 \cdot HCl \cdot SnCl_2 \cdot 2H_2O$ .

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 178 (Corresp.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1529. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. kryst. 11, 409. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 366. — <sup>5)</sup> Dieser JB. S. 897.

angewendet, welches durch Behandlung der  $\alpha$ -Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkte 217 bis 218° mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, weil sie bei Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff in *m*-Amidobenzoësäure und Kohlensäure zerfällt<sup>1)</sup> und zwar wurden 40 Thle. des Doppelsalzes mit 11,5 g  $\alpha$ -Nitrophtalsäure, 28,8 g Glycerin und 43,2 g Schwefelsäure 5½ Stunden lang im Sandbade zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand neben kleinen Mengen der erwarteten Dicarbonsäure und der aus *m*-Amidobenzoësäure nach Skraup's Methode sich bildenden (ana-) Chinolinbenzcarbonsäure als Hauptproduct die neue *m*-Chinolinbenzcarbonsäure,  $C_{10}H_7NO_2$ , welche nach Abscheidung der Schwefelsäure und des Zinns in Form des unlöslichen Kupfersalzes gefällt und durch Schwefelwasserstoff frei gemacht wurde. Von der beigemischten isomeren Säure läßt sie sich durch ihre größere Löslichkeit in Alkohol, von Dicarbonsäure durch wiederholte Sublimation befreien. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 248,5 bis 250°, ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, auch in warmem wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in mikroskopischen Nadelchen. In Wasser suspendirt giebt sie weder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Färbung. Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, mit Eisenvitriol einen orangegelben, mit Kupferacetat einen grünlichblauen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag, der allmählich krystallinisch und hellgrün wird. Mit Silbernitrat entsteht ein flockiger, weißer, lichtbeständiger Niederschlag des *Silbersalzes*,  $C_{10}H_6NO_2Ag$ , mit Kobaltnitrat nach einiger Zeit ein rosafarbener, mit Nickelnitrat ein apfelgrüner, flockiger Niederschlag, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung. Chromsaures Kali bewirkt erst nach 20 Stunden Ausscheidung dunkelgelber, kleiner Prismen. Die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure löst sich leicht in Salzsäure, die Lösung giebt mit Platinchlorid lange, verfilzte, dunkelorange-

---

<sup>1)</sup> Nicht aber schon bei der Reduction der Nitrosäuren, wie Faust meinte, aber bereits Miller widerlegte.

farbene Nadeln des *Platindoppelsalzes*,  $(C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Die Bildung der kleinen Menge *ana-Chinolinbenzcarbonsäure* erklärt Tortelli durch eine vorangehende Verwandlung eines Theiles der  $\alpha$ -Amidophtalsäure in *m*-Amidobenzoësäure.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner<sup>1)</sup> weisen darauf hin, daß in der Tortelli'schen Synthese der *m-Chinolinbenzcarbonsäure* ein neuer Beweis für die von Ihnen<sup>2)</sup> aufgestellte Constitutionsformel dieser Säure enthalten sei. Sie theilen ferner mit, daß sehr kleine Mengen derselben Säure auch bei der Glycerinsynthese der *Anachinolinbenzcarbonsäure* aus *m*-Amidobenzoësäure entstehen.

E. Lippmann und F. Fleißner<sup>3)</sup> berichteten über die *Synthese von Oxychinolincarbonsäuren*. Zur Verwirklichung der Gleichung  $C_9H_7NO + CCl_4 + 6KOH = C_9H_5N(OK, COOK) + 4KCl + 4H_2O$ , werden 50 g *o-Oxychinolin* (Schmelzpunkt 74 bis 75°) nach Zusatz von wenig Wasser mit 130 g durch Alkohol gereinigtem Aetzkali zu einem Brei angerührt, dann mit Alkohol bis zur vollkommenen Lösung und mit 60 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt, sowie 12 Stunden hindurch am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich grün, es scheidet sich Chlorkalium ab. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gelöst, Alkohol und Chlorkohlenstoff abdestillirt, dann mit Essigsäure neutralisirt. Die hierdurch als rothbrauner Niederschlag gefällte *Oxychinolin-carbonsäure* (20 bis 25 Proc. des Oxychinolins) stellt nach der etwas umständlichen Reinigung ein eigelbes Krystallpulver vor, welches alle Eigenschaften der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure von Weidel und Cobenzl<sup>4)</sup> besitzt, jedoch bei 280° schmilzt (statt bei 254 bis 256°). Sie ist daher mit jener Säure *isomer*. Sie ist in siedendem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, auch in siedendem Eisessig nur wenig. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Sie verbindet sich mit Säuren wie mit Basen. Das *salzsaure Salz* ist in Wasser leicht löslich und wird durch Salzsäure in glänzenden Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*, dünne, hellgelbe Nadeln, ist zersetzlich. Das *Silbersalz*,

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 7, 519. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 896 f. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2467. — <sup>4)</sup> JB. f. 1881, 972.

$C_{10}H_6NO_3Ag$ , fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch Silbernitrat in licht citrongelben Flocken, die sich bald in mikroskopische Nadeln verwandeln. Das *neutrale Baryumsalz* löst sich in Wasser leicht mit lichtgelber Farbe; aus der Lösung wird durch Aetzbaryt das *basische Baryumsalz*,  $C_{10}H_5NO_3Ba$ , in weissen, verfilzten Nadelchen gefällt. Bei vorsichtiger Destillation zerfällt die Säure in Kohlensäure und o-Oxychinolin. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die siedende, sehr verdünnte alkalische Lösung wird sie zu einer *Pyridindicarbonsäure* oxydirt (nicht zu Tricarbonsäure, wie die  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure). Die aus ihrem basischen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 234 bis 235° und ist hellgelb gefärbt. Eisenchlorid bewirkt anfangs eine blutrothe Färbung, nach 12 Stunden eine schön krystallinische Fällung eines hellgelben Salzes. Das *Silbersalz* fällt gelatinös und wird erst nach einiger Zeit krystallinisch. Hiernach zeigt die Säure am meisten Aehnlichkeit mit Böttinger's <sup>1)</sup> Pyridindicarbonsäure.

E. Schnappauf <sup>2)</sup> hat die bei der Oxydation des Durols mit Salpetersäure neben Durylsäure entstehende *Cumidinsäure* <sup>3)</sup> als ein Gemenge zweier Isomeren erkannt, welche sich durch Umkrystallisiren ihres Dimethyläthers aus warmem Methylalkohol trennen lassen. Zuerst scheiden sich hierbei grofse Krystalle des bei 114° schmelzenden Aethers der  $\beta$ -Cumidinsäure, sodann der bei 76° schmelzende  $\alpha$ -Aether aus. Die  $\beta$ -Cumidinsäure,  $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CO_2H_{[2]}CO_2H_{[5]}$ , ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heifsem Wasser, sowie in Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, aus dem sie in mikroskopischen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Sie sublimirt beim Erhitzen in kleinen Blättchen, ohne zu schmelzen. Das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_5O_4Ba)_{.5}H_2O$ , derbe, über einander geschobene Tafeln, ist in Wasser leicht löslich. Der *Dimethyläther*,  $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$ , bildet fingerlange, diamantglänzende, flache Nadeln, schmilzt bei 114° und siedet bei etwa 297°. Durch

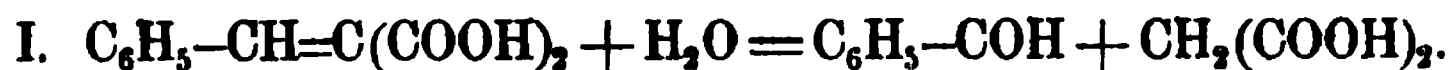
<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 752; f. 1884, 640. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2508. — <sup>3)</sup> Jannasch, JB. f. 1871, 638.



Destillation des Baryumsalzes mit überschüssigem Kalk wurde *p*-Xylol erhalten. Die  $\alpha$ -Cumidinsäure (aus dem bei 76° schmelzenden Dimethyläther) erwies sich als identisch mit einer Cumidinsäure, welche Schnappauf synthetisch erhalten hatte (s. weiter unten) und gab dementsprechend bei der Destillation ihres Baryumsalzes mit Kalk *m*-Xylol. Zu der erwähnten Synthese wurde *Dibrom-m-xylol*, in viel wasserfreiem Aether gelöst, mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther in einen Digestor gebracht, überschüssiges 5procentiges Natriumamalgam in einem Drathnetz Körbchen hineingehängt und 36 Stunden lang auf 110°, zuletzt noch höher (bis fast 20 atm. Druck) erhitzt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde mit alkoholischem Kali verseift, das erhaltene Säuregemenge anhaltend im Dampfstrom erhitzt, hierdurch die entstandene Xylylsäure entfernt und die rückständige Cumidinsäure zunächst in das Calciumsalz, dann in den Dimethyläther übergeführt. Die daraus regenerirte  $\alpha$ -Cumidinsäure,  $C_8H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}CO_2H_{[4]}CO_2H_{[6]}$ , ist selbst in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem kaum löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in mikroskopischen, glasglänzenden Prismen, aus Wasser in sehr kleinen Nadeln. Sie schmilzt noch nicht bei 320°, aber über freier Flamme, wobei sie in feinen Blättchen sublimirt. Das *Baryum Salz*,  $(C_{10}H_8O_4Ba)_2 \cdot 3H_2O$ , ist leicht löslich und bildet wohl ausgebildete Krystalle. Der *Dimethyläther*,  $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$ , krystallisirt aus Methylalkohol beim Erkalten in langen, asbestartig verfilzten Nadeln, bei sehr langsamem Verdunsten in grossen, dünnen Tafeln. Er schmilzt bei 76°. Dieselben beiden Cumidinsäuren werden auch aus *Durylsäure* durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhalten.

Ch. M. Stuart<sup>1)</sup> hat das Verhalten der *Benzalmalonsäure* und ihrer drei *Mononitroderivate* gegen Wasser, Bromwasserstoff und Brom vergleichend untersucht. Durch Kochen mit Wasser werden die genannten Säuren<sup>2)</sup> theils nach Gleichung I., theils nach II., zersetzt:

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 357. — <sup>2)</sup> Auch *o*-Nitrobenzalmalonsäure entgegen der früheren Angabe (JB. f. 1885, 1537).



Der Betrag der ersteren Zersetzung wurde durch Bestimmung der Malonsäure oder (bei den Nitrosäuren) durch Bestimmung des Nitrobenzaldehyds, der der zweiten durch Bestimmung der Kohlensäure ermittelt und so nachstehendes Resultat erhalten, in welchem die angeführten Zahlen das Mittel aus zwei bis drei Versuchen darstellen:

Von 100 Thln. der nachstehenden Säuren wurden zersetzt	durch einstündiges Kochen			durch ¼ stündiges Kochen		
	nach I.	nach II.	im Ganzen	nach I.	nach II.	im Ganzen
Benzalmalonsäure . . . . .	85,1	10,7	95,8	58,1	1,3	59,4
p-Nitrobenzalmalonsäure .	81,5	13,6	95,1	62,1	3,8	65,9
m-Nitrobenzalmalonsäure .	80,9	12,5	93,4	61,9	6,1	68,0
o-Nitrobenzalmalonsäure .	24,2	6,2	30,4	8,7	1,2	9,9

Es verhalten sich also m- und p-Nitrosäure wie die nicht nitrierte Säure, die o-Säure abweichend. Dieselbe Regel zeigt sich auch im Verhalten gegen Bromwasserstoff und Brom. *o-Mononitrobenzalmalonsäure* giebt mit Bromwasserstoff und Brom Condensationsproducte, welche durch Wasser oder Alkohol nicht zersetzt werden. Die anderen drei Säuren geben mit Bromwasserstoff Additionsproducte, welche durch Wasser in Zimmtsäure resp. Nitrozimmtsäure, durch Alkohol unter Rückbildung von Benzalmalonsäure zersetzt werden; mit Brom Additionsproducte, welche durch Wasser in  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren, durch Erhitzen auf 100 bis 130° in Bromwasserstoff und einen unter Kohlensäureentwicklung schmelzenden Rückstand zersetzt werden. Dagegen geben die *Aethyläther* aller drei Nitrosäuren mit Bromwasserstoff beständige Verbindungen. Die Verbindungen mit Bromwasserstoff werden durch Uebergießen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, zwei- bis dreitägiges Verweilen in der Säure, Filtriren und Trocknen neben Kalihydrat, die Bromverbindungen

durch Suspendiren in Chloroform und Zusatz von 1 Mol. Brom dargestellt. Im Einzelnen ist an denselben Folgendes bemerkenswerth. *Phenylbromisobbernsteinsäure*,  $C_6H_5-CHBr-CH(COOH)_2$ , aus Benzalmalonsäure und  $BrH$ , ist ein weißes, amorphes Pulver. *Phenyldibromisobbernsteinsäure*,  $C_6H_5-CHBr-CBr(COOH)_2$ , aus Benzalmalonsäure und Brom, schmilzt bei  $96^\circ$  unter Bromwasserstoffentwicklung und giebt mit Wasser die bei  $131^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Bromzimmtsäure. *Benzalmalonsäure-Aethyläther* bildet im reinen Zustande große, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt  $32^\circ$ ; seine Verbindung mit Bromwasserstoff ist ein Oel. *m-Mononitrophenyldibromisobbernsteinsäure* zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von *m-Nitro- $\alpha$ -bromzimmtsäure* vom Schmelzpunkte  $212^\circ$ . *m-Mononitrobenzalmalonsäure-Aethyläther* schmilzt bei  $73^\circ$  und verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem bei  $88^\circ$  schmelzenden *m-Mononitrophenylbromisobbernsteinsäure-Aethyläther*,  $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH(COOC_2H_5)_2$ . *p-Nitrobenzalmalonsäure* wurde mit Brom direct zusammengebracht, da sie in Chloroform unlöslich ist. Die so erhaltene *p-Mononitrophenyldibromisobbernsteinsäure* giebt mit Wasser die bei  $208^\circ$  schmelzende *p-Mononitro- $\alpha$ -bromzimmtsäure*, welche von Müller<sup>1)</sup> als  $\beta$ -Säure beschrieben ist. *p-Nitrobenzalmalonsäureäther* verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem beständigen *p-Mononitrophenyl- $\beta$ -bromisobbernsteinsäureäther*. *o-Nitrobenzalmalonsäure* giebt mit Bromwasserstoff ein amorphes, gelbes Condensationsproduct, welches in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und bei  $227^\circ$  unter Aufschäumen schmilzt. Ihr Aethyläther verbindet sich mit Bromwasserstoff zu *o-Mononitrophenyl- $\beta$ -bromisobbernsteinsäureäther*, welcher bei  $68^\circ$  schmilzt und ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Stuart findet, daß die im Obigen enthaltenen Thatsachen zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel sprechen.

E. Mertens<sup>2)</sup> hat gefunden, daß das Verhalten der *Phtalyl-essigsäure* gegen Methylamin<sup>3)</sup> für andere *Amine* nicht genau zutrifft. Verfährt man mit *Aethylamin* (in 33 procentiger Lösung)

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 942. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2367. — <sup>3)</sup> Gabriel, JB. f. 1885, 1499.

so, wie es für Methylamin angegeben ist, so vollzieht sich die Reaction unter schwacher, auch durch starke Kühlung nicht zu verhindernder Kohlensäureentwicklung; der ausgeschiedene Körper hat die Formel  $C_{23}H_{24}N_2O_5$  ( $2C_{10}H_8O_4 + 2NH_2-C_2H_5 = CO_2 + H_2O + C_{23}H_{24}N_2O_5$ ) und kann als eine lose Verbindung von Phtaläthimidylelessigsäure und Methylenphtaläthimidin (siehe weiter unten) angesehen werden. Derselbe krystallisirt aus lauwarmem Alkohol oder Aether in schönen Nadeln, schmilzt bei  $129^\circ$  unter Schäumen, löst sich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroin und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Wasser und ein nach frischen Mohrrüben riechendes, farbloses Oel von der Formel  $C_{11}H_{11}NO$ , welches nach seiner Aehnlichkeit mit Methylenphtalmethimidin<sup>1)</sup> (Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin) als *Methylenphtaläthimidin*,  $C_6H_4=[-C(=CH_2)-N(C_2H_5)-CO-]$  aufzufassen ist:  $C_{23}H_{24}N_2O_5 = CO_2 + H_2O + 2C_{11}H_{11}NO$ . Wird die Verbindung  $C_{23}H_{24}N_2O_5$  mit Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, wie früher<sup>1)</sup> die Methylamidobenzoylessig-o-carbonsäure, so wird die der Phtalmethimidylelessigsäure entsprechende *Phtaläthimidylelessigsäure*,  $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4=[-C(=CH-COOH)-N(C_2H_5)-CO-]$ , als krystallinischer Niederschlag erhalten:  $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO + H_2O + C_{12}H_{11}NO_3$ . Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet die Säure gelbe Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroin, bei  $180^\circ$  unter Schäumen schmelzend. Das *Silbersalz* ist ein weisser, flockiger, krystallinischer Niederschlag, das *Baryumsalz* bildet gelbe, glänzende Krystallnadeln. *Propylamin* verhält sich gegen Phtalylessigsäure wie Aethylamin, d. h. es entsteht die homologe Verbindung  $C_{25}H_{28}N_2O_5$ . Sie bildet grosse, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt  $103^\circ$  und verhält sich analog der Aethylverbindung; über den Schmelzpunkt erhitzt, giebt sie ein dem Methylenphtaläthimidin sehr ähnliches Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine in

<sup>1)</sup> Gabriel, a. a. O.

gelben Nadeln krystallisirende Säure. — Gegen *Anilin* verhält sich *Phtalylelessigsäure* wieder etwas anders. Die bald beginnende Kohlensäureentwicklung wird zweckmäfsig durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt; beim Stehen bilden sich dann weisse, körnige Krystalle der Verbindung  $C_{15}H_{13}NO_2$  ( $= C_{10}H_6O_4 + C_6H_7N - CO_2$ ), welche als *Anilid* der *Acetophenon-o-carbonsäure*,  $C_6H_4(COCH_3)CO-NHC_6H_5$ , aufzufassen wäre. Sie krystallisirt aus Benzol in würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 189 bis 192°, löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol oder Ligroin, nicht in Wasser und Ammoniak. Beim Erhitzen auf 204 bis 230° giebt sie Wasser und Anilin ab, während *Methylenphtalphenimidin*,  $C_{15}H_{11}NO$  ( $= C_6H_4[-C(=CH_2)-N(C_6H_5)-CO-]$ ), zurückbleibt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 100° schmelzenden Säulen, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Wird die Verbindung  $C_{15}H_{13}NO_2$  in der früher beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, so wird durch Wasser ein syrupartiger, dann erstarrender Niederschlag erhalten; aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, besitzt der neue Körper die Formel  $C_{15}H_{11}NO$  (also *isomer* mit dem Methylenphtalphenimidin) und den Schmelzpunkt 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. — Lösungen von Phtalylelessigsäure in Dimethyl-, Diäthyl-, Diphenyl- und Trimethylamin werden beim Ansäuern unverändert ausgefällt.

C. Liebermann<sup>1)</sup> berichtete über eine Reihe von Untersuchungen, die theils Er selbst, theils Seine Schüler über die *Opiansäure* ausgeführt haben. Wird 1 Mol. Opiansäure, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit einer heissen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol. essigsaurem Natron vermischt, so scheidet sich *Opianylphenylhydrasid*,  $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H(OCH_3[3], OCH_3[4])[-CO[2]-N(C_6H_5)-N=CH[1]-]$ , als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel aus:  $C_{10}H_6O_4 + C_6H_5N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2O_3 + 2H_2O$ . (Die Ausbeute beträgt 90 Proc. der berechneten). Es krystallisirt aus warmem Alkohol

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 763; siehe auch die folgenden Artikel.

in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $175^{\circ}$ . Es ist in Alkalien unlöslich, löst sich dagegen in kalter, rauchender Salzsäure, aus der es durch Wasser wieder abgeschieden wird; ebenso verhält es sich gegen concentrirte Schwefelsäure, die es selbst bei  $130^{\circ}$  nicht angreift. *Mononitroopiansäure* giebt ebenso behandelt eine tief gelbrothe Lösung, aus welcher sich prachtvoll carminrothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $184^{\circ}$  abscheiden. Diese haben die Formel  $C_{16}H_{13}N_3O_6$ , stellen daher das unter Austritt nur eines Moleküls Wasser entstandene *Phenylhydrazinderivat der Mononitroopiansäure*,  $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)CH(N_2H_3C_6H_5)$ , vor. Dasselbe ist noch eine Säure, da es sich in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst und durch Säuren wieder abgeschieden wird. Es läßt sich durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser reinigen, geht aber beim Umkrystallisiren aus heißen Lösungsmitteln theilweise, durch Kochen mit Eisessig sowie Auflösen in concentrirter Schwefelsäure oder rauchender, kalter Salzsäure vollständig in *Mononitroopianylphenylhydrazid*,  $C_{16}H_{13}N_3O_5$ , über, indem noch 1 Mol. Wasser ausgeschieden wird. Die anfänglich rothen Lösungen werden dabei gelb und scheiden beim Erkalten, beziehungsweise Verdünnen, die neue Verbindung in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  ab. Sie ist auch in kochenden Alkalien unlöslich, verhält sich gegen Säuren wie Opianylphenylhydrazid und ist auch gegen Phosphorpenta- und -oxychlorid bis  $160^{\circ}$  beständig, besitzt daher mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie jenes die Formel  $C_6H(NO_2)_{[6]}OCH_3_{[4]}OCH_3_{[3]}=[-CO_{[3]}-N(C_6H_5)-N=CH_{[1]}-]$ . — C. Liebermann <sup>1)</sup> untersuchte ferner die Einwirkung des *Phenylhydrazins* auf *Azoopiansäure* <sup>2)</sup>, von welcher Er <sup>3)</sup> wahrscheinlich gemacht und Grüne <sup>4)</sup> voll bestätigt hat, daß sie *Anhydro-o-amidohemipiansäure*,  $C_6H(OCH_3, CO_2H)=[-CO-NH-]$ , sei. Die Reaction verläuft hier viel weniger glatt. 10 Thle. der Säure, in 30 bis 40 Thln. Alkohol suspendirt, werden mit einer Lösung von 7 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 10 Thln. Natriumacetat in 80 bis 100 Thln. Wasser einige Stunden am

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2275. — <sup>2)</sup> Prinz, JB. f. 1883, 1157. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1044 f. — <sup>4)</sup> Siehe weiter unten.

Rückflusskühler gekocht. Die braune Lösung setzt allmählich durch etwas Harz verunreinigte Krystalle von *Monoamidohemipinphenylhydrazid*,  $C_{16}H_{13}N_3O_3 = C_6H(OCH_3)_2(NH) = \overline{[-CO-N(C_6H_5)-N=C-]}$ , ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder auch Benzol erhält man es in kleinen, honiggelben, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen, welche nach Fock dem tetragonalen System angehören.  $a : c = 1 : 0,5947$ . Beobachtet:  $0 = P(111)$ ,  $a = \infty P x(100)$ , mitunter  $c = 0 P(001)$ . Winkel  $0 : 0 = 54^\circ 9'$ . Spaltbarkeit nicht beobachtet. Es schmilzt bei  $222^\circ$  und verhält sich gegen Säuren wie Opianylphenylhydrazid (S. 1480 f.). *Monoamidoopianphenylhydrazid*,  $C_{16}H_{15}N_3O_3 = C_6H(OCH_3)_2(NH_2) = [-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$ , wird durch Reduction der oben beschriebenen Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung als salzsaures Salz in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Ammoniak fällt aus der concentrirten Lösung desselben die freie Base in gelblichen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feine Nadelchen übergehen. Dieselben schmelzen unscharf bei  $137$  bis  $143^\circ$  und zeigen sich durch Kryställchen von Amidohemipinphenylhydrazid verunreinigt, welche durch Einwirkung des Luftsaauerstoffs entstanden sind. — Wird Nitroopianphenylhydrazid kurze Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so erleidet sie eine partielle Verseifung und das entstandene *Kaliumsalz* des *Normethylnitroopianphenylhydrazids*,  $C_6H(OCH_3,OK,NO_2) = [-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$ , scheidet sich als schön orangefarbene Gallerte aus, welche mit Alkohol gewaschen werden kann, während das Salz in Wasser leicht löslich ist. Im trockenen Zustande bildet es ein karminrothes Pulver. Die daraus durch Salzsäure erhaltene freie Säure wird aus ihrer Lösung in etwas Eisessig durch Alkoholzusatz in glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt  $191^\circ$  erhalten<sup>1)</sup>. Sie ist mit der von Elbel<sup>2)</sup> aus Normethylnitroopiansäure und Phenylhydrazin erhaltenen Verbin-

<sup>1)</sup> Nitroopiansäure gab, in ähnlicher Weise mit Kali behandelt, eine durch Salzsäure in schillernden, gelben Blättchen fällbare Säure, deren Analyse auf *Nornitroopiansäure* stimmte. — <sup>2)</sup> Siehe weiter unten.



dung identisch. — Wird 1 Mol. *Opiansäure* in 9 Thln. 80 procentigem Alkohol gelöst, mit etwas über 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich schon während des Kochens weißse, seidenglänzende Nadeln aus, die sich bis zum Breiigwerden des Kolbeninhaltes vermehren. Nach dem Abkühlen kann durch Kochen der Mutterlauge mit einem weiteren Zusatz von Hydroxylaminsalz ein weiterer Antheil gewonnen werden. Das so erhaltene Oxim,  $C_{10}H_9NO_4$ , entstanden nach der Gleichung  $C_{10}H_{10}O_5 + NH_2OH = C_{10}H_9NO_4 + 2H_2O$ , ist nichts anderes als *Hemipinimid*, welches mit gleichen Eigenschaften durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak gewonnen werden kann. Eine zu erwartende intermediäre *Opianoximsäure*,  $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CH=NOH$ , wurde nicht beobachtet. Das Hemipinimid ist dem Phtalimid sehr ähnlich. Es schmilzt bei 228 bis 230° (Phtalimid nach Liebermann bei 232°), sublimirt in Nadeln, läßt sich aus kochendem Wasser in langen, äußerst feinen Nadeln krystallisirt erhalten und ist in kaltem Wasser nur spurenweise, leichter in Alkohol und Eisessig löslich. Die Lösungen, namentlich auch die wässerige, fluoresciren schön blau (Unterschied von Phtalimid). Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (die es mit gelber Farbe löst) auf dem Wasserbade oder Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig wird es nicht verändert. In kaltem Ammoniak und Sodalösung ist es unlöslich, von kaltem Barytwasser wird es gelöst, durch Kohlensäure aber wieder gefällt. In kalten Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, welche bald verschwindet, aus der Lösung wird nur noch nach kurzer Zeit durch Säuren Hemipinimid gefällt; beim Erwärmen entsteht unter Ammoniakentwicklung Hemipinsäure. *Hemipinimidkalium*,  $C_{10}H_8O_4-NK$ , wird durch Zusammenreiben von Hemipinimid mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und ist in absolutem Alkohol fast unlöslich. Aus einer wässerigen Lösung wird durch Silberlösung *Hemipinimidsilber*,  $C_{10}H_8O_4NAg$ , als weißer, ziemlich lichtbeständiger, auch in Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag erhalten. *Hemipinäthylimid*,  $C_{10}H_8O_4NC_2H_5$ , wird entweder durch Erwärmen von Hemipinimidkalium mit Jodäthyl auf 150° oder durch Erhitzen von hemipinsaurem Aethyl-

amin gewonnen. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 98°, und ist in Alkohol, Aceton und Benzol äusserst leicht löslich; die wässrige Lösung fluorescirt blau. Das Verhalten des Hemipinimids stimmt am besten zu der Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-C(=NH)-]$ , analog der Formel für Phtalimid,  $C_6H_4=[-CO-O-C(=NH)-]$ , welche durch die Bildung des letzteren aus Phtalylchlorid und aus o-Cyanbenzoësäure<sup>1)</sup> wahrscheinlich wird. Ein anderes, mit Hemipinimid isomeres Product, das *Opianoximsäureanhydrid*,  $C_{10}H_9NO_4 (= C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-N=CH-]?)$ , wird erhalten<sup>2)</sup>, wenn Opiansäure und Hydroxylamin in der *Kälte* auf einander reagiren. 6 g Opiansäure und 2,4 g salzsaures Hydroxylamin lösen sich in 18 g 80 procentigen Alkohols unter öfterem Umschütteln allmählich auf. Nach zwei bis drei Stunden beginnt die Abscheidung des neuen Körpers in farblosen Krystallen, bis die ganze Masse breiförmig erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet der Körper lange Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Aceton leicht lösen. Langsam erhitzt schmilzt er bei 114 bis 115°, bei schnellem Erhitzen etwas höher, indem gleichzeitig unter vorübergehender, schön rother Färbung eine plötzliche Wärmeentwicklung eintritt. Die Masse geräth dabei ins Sieden, ein eingetauchtes Thermometer steigt bis auf 260°. Die geschmolzene Masse erstarrt dann sogleich zu Krystallen des isomeren Hemipinimids. Dieselbe Umwandlung erleidet das Opianoximsäureanhydrid beim Kochen mit Alkohol, der eine Spur Salzsäure enthält, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Es ist daher auch als erstes Reactionsproduct zwischen Opiansäure und Hydroxylaminsalz in der Wärme anzusehen. Opianoximsäureanhydrid resultirte auch, als Opiansäureäther, in der Erwartung, Opianoximsäureäther zu erhalten, in der Kälte mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol behandelt wurde. Das Opianoximsäureanhydrid hat nur schwach saure Eigenschaften. Es löst

---

<sup>1)</sup> Sandmeyer, JB. f. 1885, 1474; Tiemann, dieser JB. S. 1095; Müller, daselbst S. 1110. — <sup>2)</sup> Liebermann, Ber. 1886, 2923.

sich in kalten, verdünnten Alkalien und Barytwasser, aber nicht in Ammoniak; doch bleibt seine heisse, wässerige Lösung nach dem Zusatz von Ammoniak beim Erkalten klar (ohne Ammoniak nicht). Die frische, heisse, wässerige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Die alkalischen Lösungen verändern sich bald und werden beim Ansäuern dann nicht mehr gefällt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in *saures hemipinsaures Ammonium*,  $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CO_2NH_4 \cdot H_2O$  <sup>1)</sup>, über, welches durch Abdampfen in klaren Nadeln, durch langsames Verdunsten in Tafeln erhalten wird. Seine wässerige Lösung reagirt sauer. Das *Opianoximsäureanhydrid* besitzt an Stelle der oben gegebenen vielleicht die zweite mögliche Formel des Hemipinimids,  $C_6H_2(OCH_3)_2 = [-CO-NH-CO-]$ . — In der zuerst besprochenen Abhandlung werden sodann noch folgende Abkömmlinge der Opiansäure beschrieben. Kocht man zehn Minuten lang gleiche Gewichte Opiansäure und Anilin mit dem 10- bis 15fachen Gewicht Eisessig, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu weissen Blättchen von *Anilidoopiansäure*,  $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CONHC_6H_5$  {oder  $C_6H_2(OCH_3)_2 = [-CO-O-CH(NHC_6H_5)-]$ }. Durch Fällung ihrer Benzollösung mit Aether gereinigt, schmilzt sie bei 186 bis 187°. Sie ist in kaltem Ammoniak, Sodalösung und sehr verdünntem Alkali unlöslich, in stärkerer Kalilauge löst sie sich und durch einen grossen Ueberschuss wird ein öliges Kaliumsalz abgeschieden. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit oder beim Erwärmen in Anilin und Opiansäure. Verdünnte Salzsäure löst die Verbindung nicht, stärkere fällt ein gelbliches Salz und löst es dann unter Spaltung in Anilin und Opiansäure. Zur Darstellung von *Anilidonitroopiansäure*,  $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2CO_2H(CH=NC_6H_5)$ , wird eine Lösung von Nitroopiansäure in kochendem Eisessig mit der gleichen Menge Anilin einige Minuten gekocht, abgekühlt, durch Wasser gefällt, getrocknet, in Benzol gelöst und durch Ligroïn gefällt. Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmelz-

<sup>1)</sup> Das Krystallwasser kann nicht direct bestimmt werden, da es bei 70° noch nicht entweicht, das Salz bei 80 bis 90° aber bereits Ammoniak verliert. Mehrere Tage auf 105 bis 110° erhitzt, ist das Salz grösstentheils in Hemipinimid verwandelt. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, S. 2284 ff.

punkt 183 bis 184°, krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol in Nadeln und wird durch Kalilauge in ein in letzterer schwer lösliches *Kaliumsalz*,  $C_{16}H_{13}NO_6K$ , verwandelt, welches gelbe Blättchen bildet, die bei 105° wasserfrei sind. *Mononitrohemipiansäure*,  $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$ , welche Prinz<sup>1)</sup> durch Oxydation von Nitroopiansäure nicht erhalten konnte, wird aus letzterer sehr leicht durch einstündiges Kochen mit 4 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure gewonnen. Sie ist, bei 120° getrocknet, wasserfrei und schmilzt bei 166° (nicht 155°); darüber erhitzt, verliert sie Wasser und hinterläßt eine aus Benzol und Aether in gelblichen Säulen krystallisirende Verbindung (Anhydrid?). *Opiansäureanhydrid*,  $C_{20}H_{18}O_9$ , wurde durch zweistündiges Erhitzen von Opiansäure im trockenen Luftstrome, sowie durch Erwärmen von Opiansäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhalten. Aus Essigsäure, dann aus heißem Aceton umkrystallisirt, schmolz es bei 234°. In der Löslichkeit zeigte es Uebereinstimmung mit Wegscheider's<sup>2)</sup> Triopianid. Durch Kochen mit Alkalien oder Lösen in concentrirter Schwefelsäure geht es in Opiansäure über.

C. Liebermann und S. Kleemann<sup>3)</sup> haben zur Lösung der Frage, in wie weit für die *Opiansäure* neben ihrer Auffassung als o-Aldehydocarbonsäure,  $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CHO$ , die als inneres Anhydrid einer Oxysäure,  $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OH)-]$ , berechtigt sei<sup>4)</sup>, die Opiansäure einer Reihe von Reactionen unterworfen. Durch Erhitzen von Opiansäure (1 Thl.) mit wasserfreiem Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thln.) wird (an Stelle der erwarteten Acrylsäure) *Acetylopiansäure* erhalten, welche sich schon während des Erhitzens in blätterigen Krystallen auszuscheiden beginnt. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Der Umstand, daß sie sich in der Kälte in Alkalien nicht löst, sowie ihr sonstiges Verhalten spricht zu Gunsten der Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OC_2H_5O)-]$ . Opiansäureäther reagirt unter den-

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1155 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1159. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2287. —

<sup>4)</sup> Vgl. „Anilidoopiansäure“ im vorigen Artikel.

selben Verhältnissen nicht. *Acetylnitroopiansäure* wird auf gleiche Art aus Nitroopiansäure dargestellt und bildet eine gelbe, aus siedendem Wasser und verdünntem Alkohol krystallisirbare Verbindung. *Propionylopiansäure*, in analoger Weise dargestellt, bildet schöne, bei 111° schmelzende Nadeln. Die entsprechenden Verbindungen der sogenannten Azoopiansäure: *Anhydroacetamidohemipinsäure*,  $C_{10}H_8(C_2H_3O)NO_5$  (bei 164° unter Zersetzung schmelzende Nadeln), und *Anhydropropionamidohemipinsäure*,  $C_{10}H_8(C_3H_5O)NO_5$  — bei 139° schmelzend —, sind weiter unten <sup>1)</sup> beschrieben. — Durch Erhitzen von *Opiansäure* (6 Thln.) mit *Malonsäure* (3 Thln.) und Eisessig (20 Thln.) während zehn Stunden im Wasserbade, zweckmässig unter Zusatz von 3 Thln. Natriumacetat, wird zwar eine Säure von der Zusammensetzung des gesuchten Acrylsäurederivates erhalten, welche jedoch nach ihren Eigenschaften als *Mekoninessigsäure*,  $C_6H_2(OCH_3)_2 = [-CO-O-CH(CH_2COOH)-]$ , aufzufassen ist. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwicklung; das Product erstarrt schliesslich krystallinisch und wird aus Wasser umkrystallisirt. Die Mekoninessigsäure bildet glänzende, bei 167° schmelzende Nadeln. Sie ist einbasisch und verbindet sich nicht mit Brom. Mit der Ammonsalzlösung giebt Kupfersulfat einen blauen, aus kochendem Wasser krystallisirenden Niederschlag, *Silbernitrat* einen weissen Niederschlag,  $C_{12}H_{11}O_6Ag$ , Bleiacetat eine weisse, im Ueberschuss sich anfangs lösende, dann sich wieder abscheidende Fällung. Das *Baryumsalz* ist löslich, das *Calciumsalz* scheidet sich alsbald in Nadeln aus. Die Aether werden aus der Lösung der Säure in den betreffenden Alkoholen durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten. Der *Methyläther* wird aus seiner Lösung in Benzol durch Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° gefällt, der *Aethyläther* krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 82,5°. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Mekoninessigsäure in das *Baryumsalz* der zweibasischen *Opianylessigsäure* verwandelt, welches in glänzenden, gekreuzten Säulchen krystallisirt und bei 120° getrocknet der Formel  $C_8H_2(OCH_3)_2 = [-CO_2-Ba$

---

<sup>1)</sup> Liebermann und Grüne, dieser JB. S. 1491.

$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ] entspricht<sup>1)</sup>. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{Ag})\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Ag}$ , ist ein weißer, krystallinischer Niederschlag. Durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl wird nicht der entsprechende Aether, sondern Mekoninessigsäuremethyläther erhalten. Die freie Opianylessigsäure ist nicht existenzfähig, durch Zersetzung ihrer Salze wird stets Mekoninessigsäure erhalten. *Normekoninessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2=[-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})-]$ , wird durch Kochen von Mekoninessigsäure mit Jodwasserstoffsäure (1,72) und amorphem Phosphor am Rückflusskühler gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in langen Tafelchen vom Schmelzpunkt 228°. Die nicht zu verdünnte Lösung des Ammonsalzes giebt mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* einen weißen, krystallinischen, mit *Bleiacetat* einen weißen Niederschlag, mit Eisenchlorid schöne Blaufärbung. *Silberlösung* wird schon in der Kälte und bei großer Verdünnung reducirt. Das *Baryumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{O})=[-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Ba})-]$ , ist gelb<sup>2)</sup> und bei 120° wasserfrei. Der *Aethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2[-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-]$ , schmilzt bei 131°. Seine wässrige Lösung fluorescirt, reducirt Silberlösung (obwohl schwächer als die Säure) und giebt mit Barytwasser ein gelbes Baryumsalz. — *o-Mononitromekoninessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2=[-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})-]$ , wird durch Lösen von Mekoninessigsäure in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser (nach einigem Stehen) erhalten; sie bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 176°. Sie reagirt nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin (Unterschied von Nitroopiansäure). Die Lösung des Ammonsalzes giebt meist citrongelbe Fällungen: das *Calciumsalz* fällt in gelben Nadeln, das *Silbersalz* käsig, das *Bleisalz* als gelber, das *Kupfersalz* als maigrüner Niederschlag. Chlorbaryum giebt keine Fällung. Der *Aethyläther* bildet in Alkohol

<sup>1)</sup> Im Original steht die Formel eines sauren Salzes, die Baryumbestimmung (33,34 bis 38,99 Proc.) entspricht jedoch obiger Formel (H. S.). —

<sup>2)</sup> Dieses Salz, über dessen Darstellung nichts angegeben ist, scheint demnach mit dem oben erwähnten „weißen Niederschlag“ nicht identisch zu sein (H. S.).

und Benzol leicht lösliche, in Wasser und Ligroin unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. *o*-Mononitromekoninessigsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in schönes Kirschroth übergeht. Wasser scheidet aus der Lösung grüne Flocken eines zur Indigogruppe gehörenden Körpers ab; das Spectrum seiner schwefelsauren Lösung zeigt einen stärkeren Streifen bei *D* und einen schwächeren zwischen *E* und *b*, fast zusammenfallend mit denen der Tetramethoxyindigdicarbonsäure <sup>1)</sup>. Außer durch dieses Verhalten ergibt sich die *o*-Stellung der NO<sub>2</sub>-Gruppe zu -CH-CH<sub>2</sub>-COOH in der Nitromekoninessigsäure aus der Bildung eines Hydrocarbostyrils beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrates zur Trockne und Umkrystallisiren aus Wasser wird das *Dioxymethylhydrocarbo-*

*styrillacton*,  $C_6H(OCH_3)_2(NH)=[-CO-O-CH(CH_2-CO)-]$ , in farblosen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, mäßig in siedendem Wasser, nicht in Aether und Benzol, und schmilzt bei etwa 256° unter Entwicklung von Kohlensäure. In Barytwasser ist es löslich; durch Kochen damit werden glasglänzende Nadeln von *dioxymethyloxyhydrocarbostyrilcarbonsaurem Baryum*,  $C_6H(OCH_3)_2(CO_2ba)=[-CH(OH)-CH_2-CO-NH-] \cdot 6H_2O$ , erhalten. Säuren fällen daraus wieder das Lacton. Erhitzt man letzteres mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf 165 bis 170°, fällt durch Eiswasser und krystallisirt aus warmem Alkohol um, so erhält man Nadeln von

*Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton*,  $C_6H(OCH_3)_2(CO-O)=[-CH-CH_2-CCl=N-]$ , welche bei 218° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Durch Kochen desselben mit Barytwasser wird *dioxymethyldihydrooxychlorchinolincarbonsaurer Baryt*,  $C_6H_4(OCH_3)_2(OH)Cl(CO_2ba)N$  als krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Salz erhalten, aus dessen Lösung Säuren die ursprüngliche Verbindung, Silberlösung ein flockiges *Silbersalz* fällt. Beim Erhitzen von Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton mit Jodwasserstoff in Eisessig

<sup>1)</sup> Liebermann, dieser JB. S. 1046.



(circa eine Stunde auf  $120^{\circ}$ ) entstehen mehrere Substanzen. Die eine derselben, welche sich in Alkohol schwer löst und daraus oder aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, bei  $220^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt, ist der Analyse zufolge *Dioxydihydrochinolinlacton*,  $C_6H(OH)_2(CO-O)=\overline{[-CH-CH_2-CH=N-]}$ .

H. Grüne<sup>1)</sup> hat die Untersuchung der sog. *Azoopiansäure*, welche Liebermann<sup>2)</sup> als *inneres Anhydrid* der *o-Monoamidohemipinsäure* angesprochen hat, fortgesetzt. Die Säure schmilzt, wie schon Liebermann fand, bei  $200^{\circ}$  unter Zersetzung, nicht bei  $184^{\circ}$  (Prinz<sup>3)</sup>). Sie wird am besten aus heißem Alkohol umkrystallisirt, da sie sich bei längerem Kochen mit Wasser allmählich zersetzt. Das *Kaliumsalz*,  $C_6H(OCH_3)_2=[-CO-NH-]CO_2K$ , scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung zu der in Alkohol suspendirten Säure als krystallinisches Pulver ab. Das *Silbersalz*,  $C_{10}H_8NO_5Ag$ , fällt aus der Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat als dicker, weißer Niederschlag. Der *Aethyläther*,  $C_{10}H_8NO_5(C_2H_5)$ , schmilzt, aus heißem Ligroin umkrystallisirt, bei  $98^{\circ}$ , der *Methyläther* bei  $127^{\circ}$ . Beim Kochen von „Azopiansäure“ mit überschüssigem Barytwasser entsteht, wie schon Prinz (l. c.) vermuthete, das *Baryumsalz* der *Monoamidohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3)_2NH_2(CO_2)_2Ba$ . Das entsprechende *Natriumsalz*,  $C_{10}H_8NO_6Na_2 \cdot 3H_2O$ , wird am besten aus Alkohol krystallisirt und hierbei in langen, rosettenförmig vereinigten Nadeln erhalten. Das *Kupfersalz*,  $C_{10}H_8NO_6Cu \cdot 7H_2O$ , fällt aus dem Natronsalze durch Kupfersulfat als grüner, schleimiger Niederschlag, der sich in mehr Kupfersulfat beim Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen, grünen, zu Sternen vereinigten Nadelchen herauskrystallisirt. Es wird bei  $100$  bis  $110^{\circ}$  unter Wasserverlust braun, an der Luft wieder schnell grün. Die freie Amidohemipinsäure konnte nicht in fester Form erhalten werden, da ihre Lösung sich beim Eindampfen zersetzt. Ihre wässrige Lösung ist gelb mit schön grüner Fluorescenz, die durch Alkalien und Säuren (außer Eisessig) verschwindet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Feh-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2299. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 1044 f. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1157.

ling'sche Lösung beim Erwärmen und giebt mit Bleiacetat einen weissen, mit Silbernitrat einen gelblichweissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Setzt man zu einer gekühlten Lösung von amidohemipinsaurem Natron die berechnete Menge Natriumnitrit und dann Salzsäure, so scheidet sich *salzsaure Diazohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2N_2Cl \cdot H_2O$ , in farblosen Nadeln aus, welche durch Wasser sogleich in Salzsäure und *Anhydrodiazohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)=[-N=N-O-CO-]$ , zersetzt werden. Diese ist ein hellgelbes, mikrokrySTALLINISCHES, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, welches bei 140 bis 150° oder durch Schlag explodirt. In Alkalien, Soda und Säuren löst sie sich leicht. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine Oxysäure, die mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt, beim Kochen mit Alkohol unter Druck Hemipinsäure. *Mononitrohemipinsaures Kalium*,  $C_{10}H_7NO_8K_2$ , wird durch Lösen von Nitrohemipinsäure in der äquivalenten Menge Kalilauge in tiefgelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen erhalten. Silbernitrat fällt aus seiner Lösung das entsprechende *Silbersalz*,  $C_{10}H_7NO_8Ag_2$ , als gelben Niederschlag. *Mononitrohemipinsäureanhydrid*,  $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)(CO)_2O$ , entsteht durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Nitrohemipinsäure auf 160 bis 165° und krystallisirt aus Benzol in derben, hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 145°. Durch Reduction der Nitrohemipinsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak oder, besser Natronlauge wird die oben beschriebene Amidohemipinsäure erhalten, mit Zinn und Salzsäure dagegen unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, deren *Chlorhydrat*,  $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)NH_2 \cdot HCl$ , farblose Nadeln bildet.

C. Liebermann und H. Grüne<sup>1)</sup> haben endlich die Constitution der sogenannten *Azoopiansäure*<sup>2)</sup> noch dadurch erhärtet, daß Sie die o-Amidohemipinsäure durch Kochen ihres Natriumsalzes mit (2 Thln.) Natriumacetat und (6 Thln.) Essigsäure-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2920. — <sup>2)</sup> Siehe die vorige Abhandlung und diesen JB. S. 1044 f.

anhydrid in die schon von Liebermann und Kleemann<sup>1)</sup> erhaltene *Acetylazopiansäure* (*Acetyl-o-amidoanhydrohemipiansäure*),  $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)=[-CO-N(C_2H_5O)-]$ , überführten. Letztere krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in gelben, sehr stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, welche bei der alkoholisch-wässerigen in 24 Stunden verschwindet, in Folge des Ueberganges in *Acetyl-o-amidohemipiansäure*,  $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2NH(C_2H_5O) \cdot H_2O$ . Schneller erfolgt diese Umwandlung durch Einwirkung der Alkalien (schon in der Kälte). Die Acetylgruppe wird auch beim Kochen nicht entfernt<sup>2)</sup>, ebenso wenig durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Die *Acetyl-o-amidohemipiansäure*, welche aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, giebt nicht fluorescirende Lösungen. Sie läßt sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Sie schmilzt bei 160 bis 170° unter lebhafter Zersetzung, geht aber bei längerem Erhitzen auf 125°, indem sie Wasser ausscheidet und citronengelb wird, in die sogenannte Azopiansäure zurück.

K. Elbel<sup>3)</sup> hat die *Normethylopiansäure* einer der vorstehenden analogen Untersuchung unterworfen. *Normethylnitropiansäure*,  $C_6H(NO_{2[6]}, OCH_3[4], OH[3], CO_2H[3], CHO[1])$ , wird besser als nach Matthiesen und Foster<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Nitropiansäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1,9) oder noch vortheilhafter (mit 80 Proc. Ausbeute) durch längeres Erhitzen mit Nitropiansäure mit 10 Thln. rauchender Salzsäure am Rückflusskühler unter beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff dargestellt; aus der etwas concentrirten Flüssigkeit krystallisirt sie aus. Schmelzpunkt 203°. Wird ihre gesättigte, wässerige Lösung mit einer Lösung von 3 Thln. Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt, so beginnt die Ausscheidung von Nadeln der *Normethyl-o-anhydroamidohemipiansäure*,  $C_6H(OCH_3, OH, CO_2H)=[-CO-NH-]$ . Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in seiden-glänzenden Nadeln, die bei 174 bis 175° unter Zersetzung

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1486. — <sup>2)</sup> Der Vorgang wurde anfangs unrichtig (als Verlust der Acetylgruppe) gedeutet. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2906. — <sup>4)</sup> JB. f. 1867, 519.

schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, nicht in Aether und Ligroin lösen. Die Lösungen in Alkalien färben sich bei längerem Stehen oder Kochen gelb. Kocht man sie mit Barytwasser, so scheiden sich beim Erkalten mattgelbe Blättchen von *normethylamidohemipinsaurem Baryum* aus. Durch einstündiges Kochen der Säure mit Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (10 Thln.) wird *Normethyldiacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3, OC_2H_5O, CO_2H)=[-CO-N(C_2H_5O)-]$ , erhalten. Diese krystallisirt aus Benzol auf Ligroinzusatz<sup>1)</sup> in Nadeln vom Schmelzpunkt 205°; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz, verliert dieselbe jedoch in Folge der Umwandlung in *Normethylmonoacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3, OC_2H_5O, CO_2H)=[-CO-NH-]$ . Dieselbe Umwandlung erleidet die Verbindung beim Aufbewahren<sup>1)</sup>. Vermischt man eine Lösung von Normethylnitroopiansäure in 40 Thln. Wasser von 60° mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so färbt sich die Mischung dunkelroth und scheidet alsbald *Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin*,  $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H)CH=N-NH-C_6H_5$ , als schön rothen Körper ab. Es verwandelt sich leicht in die folgende Verbindung und wird daher durch Extrahiren mit kaltem Aceton (wobei letztere zurückbleibt) und Fällung mit Wasser gereinigt. So dargestellt bildet es rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°. Kocht man es mit Eisessig, so wird durch Zusatz von Wasser oder Alkohol *Normethylnitroopiasid*,  $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$ , in glänzenden, citronengelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 191° gefällt. Dieses besitzt in Folge der (OH)-Gruppe schwach saure Natur. Aus seiner alkalischen Lösung wird durch starke Kalilauge das Kaliumsalz,  $C_{15}H_{10}N_3O_5K$ , in orangerothen Flocken ausgeschieden, welche sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol lösen; die

<sup>1)</sup> Nachdem Liebermann die analoge Zersetzung der Acetyl-o-anhydroamidohemipinsäure in anderer Weise erklärt hat (s. den vorigen Artikel), dürfte auch obiges Zersetzungsproduct in anderer Weise, nämlich als *Normethyldiacetyl-o-amidohemipinsäure*,  $C_6H(OCH_3)(OC_2H_5O)(CO_2H)_2NH(C_2H_5O)$ , aufzufassen sein (H. S.)

wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Chlorbaryum orangerothe Niederschläge. *Normethylamidoopiazid*,  $C_6H(NH_2, OCH_3, OH)=[-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$ , wird aus der Nitroverbindung durch Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, kurzen Prismen. — Erhitzt man wässrige Lösungen gleicher Moleküle von Normethylnitroopiansäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat mit einander zum Kochen, so beginnt schon während des Siedens *Normethylnitroopiansäure*,  $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H)-CH=NOH$ , sich auszuscheiden. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, aus welchem sie in glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt, die sich beim Erwärmen bräunen und bei  $252^\circ$  vollständig zersetzen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schwach. Durch Kochen mit Eisessig geht sie in ihr inneres Anhydrid, das *Normethylnitrohemipinimid*,  $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO-O-C(=NH)-]$ , über, welches auch direct durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Normethylnitroopiansäure mit etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminsalz erhalten werden kann. Es krystallisirt aus heißem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, in hellgelben, strahlig gruppirten Nadeln, die bei  $252^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Beide zuletzt beschriebenen Verbindungen lösen sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Wird die Lösung (in Kali) gekocht, bis die hierbei auftretende Ammoniakentwicklung beendet ist und dann mit Salzsäure angesäuert, so krystallisirt *saures normethylnitrohemipinsäures Kalium*,  $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H, CO_2K)$ , in schön scharlachrothen Prismen aus, welche bei öfterem Umkrystallisiren aus heißem Wasser ein helles Gelb annehmen. Die ihm entsprechende *Normethylnitrohemipinsäure* erhält man durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit absolutem Alkohol in fast weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $220^\circ$ , leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung ihres neutralen Ammonsalzes giebt gelbe Niederschläge mit Blei-, Silber- und Baryumsalzen. Dieselbe Säure wird durch Nitriren von *Normethylhemipinsäure* erhalten, woraus sich ergibt, daß die Gruppen  $OCH_3$  und  $OH$  in ihr dieselbe, in den obigen Formeln zum Aus-

druck gebrachte Stellung einnehmen, welche für die Normethylhemipinsäure durch Wegscheider<sup>1)</sup> nachgewiesen ist.

W. Kelbe und G. Pfeiffer<sup>2)</sup> haben gefunden, daß das synthetische *Isobutyltoluol* bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gewicht 1,265 und 2 Vol. Wasser) ebenso, wie das m-Isobutyltoluol der Harzessenz<sup>3)</sup> *Isobutylbenzoësäure* liefert. Bei der Einwirkung von Aluminiumbromid (80 bis 100 g) auf ein Gemisch von Toluol (1250 g) und Isobutylbromid (250 g) entstehen gleichzeitig zwei Isomere, das m- und p-Isobutylbenzol. Dieselben werden nicht getrennt, sondern in Gestalt der bei 140 bis 200° übergegangenen Fraction oxydirt, die aus dem Product durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure erhaltenen Säuren mit Zinn und Salzsäure erwärmt und mit Wasserdampf destillirt. Die nochmals durch Soda gelöst und nach dem Concentriren der Lösung durch Salzsäure gefällten Säuren wurden durch Umkrystallisiren aus Petroläther in p- und m-Isobutylbenzoësäure getrennt. *p-Isobutylbenzoësäure*,  $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[4]}$ , bildet monokline, kalkspathähnliche Krystalle vom Schmelzpunkte 164°. Das *Silbersalz*,  $C_{11}H_{13}O_2Ag$ , ist ein flockiger Niederschlag. Das *Amid*, aus dem Chlorid durch Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkte 171°. *Mononitro-p-isobutylbenzoësäure*,  $C_{11}H_{13}(NO_2)O_2$ , krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 161°; ihr *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag, der *Methyläther* flüssig. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 170 bis 200° wird die p-Isobutylbenzoësäure in Terephtalsäure übergeführt. *m-Isobutylbenzoësäure*,  $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[3]}$ , bildet lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkte 127°. Das *Silbersalz* ist in Wasser etwas löslich, das *Amid* krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkte 130°. *Mononitro-m-isobutylbenzoësäure* krystallisirt aus Petroläther in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°; ihr *Silbersalz* ist in Wasser etwas löslich, der *Methyläther* flüssig. Bei der Oxydation liefert die m-Isobutylbenzoësäure Isophtal-

1) JB. f. 1882, 927. — 2) Ber. 1886, 1723. — 3) Kelbe, JB. f. 1883, 552.

säure. Beide Isobutylbenzoessäuren geben beim Erhitzen mit überschüssigem Kalkhydrat im Wasserstoffstrome ein und dasselbe *Isobutylbenzol* vom Siedepunkte  $166^{\circ}$ . Die durch Lösen in rauchender Schwefelsäure bereitete *Isobutylsulfosäure* gab ein bei  $137^{\circ}$  schmelzendes *Amid* und ein *Kaliumsalz*,  $C_6H_4(C_4H_9)SO_3K \cdot H_2O$ . Von verdünnter Salpetersäure wird es erst bei 180 bis  $200^{\circ}$  oxydirt, wobei Benzoessäure entsteht. Es ist somit nachgewiesen, daß bei der Oxydation des m- und p-Isobutyltoluols entgegen der bekannten Regel die Methylgruppe zuerst oxydirt wird.

A. G. Ekstrand<sup>1)</sup> machte zwei weitere Mittheilungen über Derivate der Naphtoessäuren. Die früher<sup>2)</sup> *Amido- $\alpha$ -naphtoid* genannte Verbindung, welche durch Reduction der bei  $215^{\circ}$  schmelzenden *Mononitro- $\alpha$ -naphtoessäure* erhalten wurde, wird nun wegen der Analogie ihrer Bildung mit der des Carbestyryls als *Naphtostyryl* bezeichnet. Aus einer Lösung der eben genannten Nitronaphtoessäure in einem kalten Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure setzen sich beim Stehen grofse Krystalle von  $\beta$ -*Trinitronaphtalin*<sup>3)</sup>,  $C_{10}H_3(NO_2)_3$ , ab, welche bei 212 bis  $213^{\circ}$  schmelzen; die Mutterlauge enthält eine sehr kleine Menge von *Trinitronaphtoessäure*,  $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$ . Dieselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in grofsen, breiten, meist keilförmig zugespitzten Nadeln von brauner Farbe, sehr bitterem Geschmack und dem Schmelzpunkte  $283^{\circ}$ . Wird dieselbe Mononitro- $\alpha$ -naphtoessäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden auf 140 bis  $150^{\circ}$  erhitzt, so zeigt sich das Rohr nach dem Erkalten mit feinen Nadeln von *Dichlornaphtostyryl*,

$C_{10}H_4Cl_2 \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix}$ , erfüllt. Der Inhalt wird mit viel Wasser ver-

setzt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit Ammoniak digerirt, welcher ihm unveränderte Nitronaphtoessäure entzieht, sodann mit heifsem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Dichlornaphtostyryl bildet gold-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1131 und 1982. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1538 ff. — <sup>3)</sup> Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1873, 388; Aguiar, JB. f. 1872, 419.



gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 264 bis 265°. Es löst sich bei längerem Kochen mit Natronlauge, indem es wahrscheinlich in die entsprechende Amidosäure übergeht. Der Verlauf seiner Bildung, welche mit ähnlichen Reactionen, namentlich dem Verhalten des Chinons gegen Salzsäure verglichen wird, ist noch nicht völlig klar. Dasselbe Dichlornaphtostyryl wird auch, wiewohl weniger rein erhalten, wenn man Naphtostyryl mit Wasser übergießt und Chlor bis zur Sättigung einleitet. Auch bei der Behandlung von Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure (selbst in alkoholischer Lösung) mit Zinn und Salzsäure (nicht mit Salzsäure allein) wird ein gechlortes Naphtostyryl erhalten, welches wesentlich ein Monochlorproduct zu sein scheint ( $C_{10}H_5(NO_2)COOH + 2H_2 + HCl = C_{10}H_5Cl[-NH-CO-] + 3H_2O$ ), und einen unscharfen Schmelzpunkt (255 bis 264°) besitzt. — Wird Monobrom- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkte 246°<sup>1)</sup> (erhalten durch Erhitzen einer Lösung von  $\alpha$ -Naphtoësäure mit überschüssigem Brom) mit rauchender Salpetersäure übergossen, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt. Das Product besteht grösstentheils aus *Monobrommononitro- $\alpha$ -naphtoësäure*,  $C_{10}H_5Br(NO_2)COOH$ ; es wird mit Ammoniak erwärmt, die Lösung des ziemlich schwer löslichen, in Blättern krystallisirenden *Ammoniumsalzes* mit Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisirt aus viel warmem Alkohol in kleinen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkte 260°. Sie geht bei Behandlung mit Ferrosulfat und Ammoniak in eine durch Essigsäure fällbare Amidosäure über, die sich beim Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid, das *Monobromnaphtostyryl*,  $C_{10}H_5Br[-NH-CO-]$ , verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen Nadeln vom Schmelzpunkte 257°; die Constitution desselben entspricht wahrscheinlich der des *Monochlornaphtostyryls*<sup>2)</sup>. *Dibromnaphtostyryl*,  $C_{10}H_4Br_2(-NH-CO-)$ , wird erhalten, indem man in Wasser suspendirtes Naphtostyryl mit einem grossen Ueberschuss von Brom lange auf dem Wasserbade erwärmt. Es krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in goldgelben Nadeln

<sup>1)</sup> Vgl. Hausmann, JB. f. 1876, 610. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1542 (daselbst *Chloramido- $\alpha$ -naphtoid* genannt).

vom Schmelzpunkte 268 bis 270°. Zur Darstellung von *Acetonaphtostyryl*,  $C_{10}H_6(NC_2H_3O-CO)$ , erhitzt man Amido- $\alpha$ -naphtoessäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nadeln werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schmelzen dann bei 125°. *Dibromacetonaphtostyryl*,  $C_{10}H_4Br_2(NC_2H_3O-CO)$ , wurde durch fünfstündiges Kochen von Dibromnaphtostyryl mit überschüssigem Acetanhydrid erhalten; die beim Erkalten auskrystallisirten kleinen, gelben Nadeln werden durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und schmelzen dann bei 185°. — Die der Nitronaphtoessäure vom Schmelzpunkte 215° entsprechende Amidosäure läßt sich in verschiedener Weise in *Oxy- $\alpha$ -naphtoessäure*,  $C_{10}H_6(OH)COOH$ , überführen. Am besten wird die Amidosäure in der nöthigen Menge schwacher Kalilauge gelöst, mit etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit versetzt und diese Lösung langsam unter Rühren in sehr verdünnte, gut gekühlte Schwefelsäure eingegossen. Beim Erwärmen der so erhaltenen klaren Flüssigkeit scheiden sich unter Stickstoffentwicklung farblose Nadelchen von *Naphtolacton*,  $C_{10}H_6=[-O_{[\alpha_1]}-CO_{[\alpha_1]}-]$ , aus. Dieses wird längere Zeit mit schwacher Kalilauge erwärmt, wobei es sich löst; aus der Lösung scheidet Salzsäure die Oxysäure ab. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether fast zerfließlich und hinterbleibt aus letzterem als warzenförmige Aggregate feiner Nadelchen, die bei 169° schmelzen, und zwar, wie es scheint, unter partieller Lactonbildung, da bei abermaligem Erwärmen der Schmelzpunkt gegen 130° liegt. Das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich, es giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Das *Naphtolacton* ist weniger löslich als die Oxysäure; es krystallisirt aus Alkohol in langen, harten Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln, ist auch in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und sublimirbar. Es schmilzt bei 108°. In Alkalien ist es unlöslich. *Monobromnaphtolacton*,  $C_{10}H_5Br(O-CO)$ , wird aus Naphtolacton erhalten durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Zusatz von überschüssigem Brom und etwas Jod, gelindes Erwärmen, Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, Auskochen mit Alkohol und Krystallisiren des Rückstandes aus heissem Eisessig. Es bildet kleine weisse, bei 192° schmelzende Nadeln. — Die der

Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkte  $239^{\circ}$  entsprechende Amidosäure (Schmelzpunkt  $211$  bis  $212^{\circ}$ ) giebt, in derselben Weise diazotirt, wie es oben für die isomere beschrieben wurde, einen amorphen, braunrothen Körper,  $C_{10}H_7N_3O_4$  (?), der sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst und wohl als ein Azofarbstoff anzusehen ist. Eine durch Erwärmen vermittelte Lösung von Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkt  $239^{\circ}$  in rauchender Salpetersäure scheidet (bei nicht zu viel Salpetersäure schon während des Erwärmens) Krystalle von *Dinitro- $\alpha$ -naphtoësäure* vom Schmelzpt.  $265^{\circ}$  aus<sup>1)</sup>. Aus der Mutterlauge wird durch Wasser  $\alpha$ -Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt  $212^{\circ}$ ) abgeschieden neben einer zweiten *Dinitro- $\alpha$ -naphtoësäure* vom Schmelzpunkte  $215^{\circ}$ , welche man durch Sodalösung trennt. Beim Eindampfen scheidet die Sodalösung das Natriumsalz der neuen Dinitrosäure in gelben, glänzenden Schüppchen ab. Die daraus dargestellte Säure ist in Alkohol, Eisessig und warmem Aether leicht löslich, schwerer oder kaum in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser ist sie etwas löslich und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Schuppen. Der in gewöhnlicher Weise dargestellte *Aethyläther* krystallisirt aus warmem Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte  $137^{\circ}$ . Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird die in Rede stehende Dinitrosäure in *Mononitroamido- $\alpha$ -naphtoësäure*,  $C_{10}H_5(NO_2, NH_2)COOH$ , übergeführt, die sich beim Neutralisiren ihrer essigsauren Lösung in mikroskopischen Nadelchen ausscheidet. Die länger bekannte, bei  $265^{\circ}$  schmelzende Dinitro- $\alpha$ -naphtoësäure giebt bei der Behandlung ihrer ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff eine intensiv blaue Lösung, in welcher Essigsäure einen tiefblauen Niederschlag erzeugt. Der getrocknete Körper ist amorph, von bräunlichem Metallglanz, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht und mit prachtvoll blauer Farbe in Alkalien und kohlensauren Alkalien, sowie Ammoniak. Seine Formel ist  $C_{11}H_7N_2O_4$  (?), seine Constitution noch zweifelhaft. Von Zinn und Salzsäure wird er nicht angegriffen. Die Alkalisalze trocknen zu bronceglänzenden

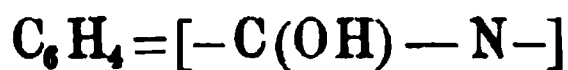
<sup>1)</sup> Ekstrand, JB. f. 1884, 1276.

Lacken ein, die übrigen Salze sind amorphe Niederschläge von blauschwarzer Farbe. — Wird Dinitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkte  $265^{\circ}$  in Salpeterschwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, später in viel Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag mit wenig Alkohol gekocht, so geht eine *Trinitro- $\alpha$ -naphtoësäure*,  $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$ , in Lösung, welche aus Alkohol bei langsamer Ausscheidung in harten Nadeln krystallisirt und bei  $236^{\circ}$  schmilzt. Ihr *Aethyläther*, aus dem Silbersalz bereitet, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, vom Schmelzpunkte  $191^{\circ}$ . Neben dieser Säure bildet sich eine isomere, in Alkohol ziemlich schwer lösliche *Trinitro- $\alpha$ -naphtoësäure* vom Schmelzpunkte  $293^{\circ}$ . Besonders reichlich erhält man dieselbe, indem man die Dinitrosäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Säure vom specifischen Gewicht 1,42 längere Zeit fast zum Kochen erhitzt, worauf sie sich beim Erkalten reichlich ausscheidet. Sie krystallisirt aus Eisessig in kleinen, harten, cubischen Krystallen, der *Aethyläther* aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte  $150^{\circ}$ . — Schliesslich berichtete Ekstrand über einen Versuch zur Nitrirung von  $\alpha$ -Naphtamid. Durch Erwärmen desselben mit obigem Salpetersäuregemisch und Eingiessen in Wasser wird *Mononitro- $\alpha$ -naphtamid*,  $C_{10}H_6(NO_2)CONH_2$ , erhalten, welches aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen, farblosen, bei  $280^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure auf  $170^{\circ}$  wird das oben beschriebene Dichlornaphtostyryl erhalten, woraus sich ergibt, dass das Nitronaphtamid der Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmelzpunkte  $215^{\circ}$  entspricht.

A. Reifsert und F. Tiemann<sup>1)</sup> haben gefunden, dass *Anilidobrenzweinsäure*,  $C_{11}H_{13}NO_4$ <sup>2)</sup>, einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zunächst in eine einbasische Säure,  $C_{11}H_{11}NO_3$ , übergeht, welche Sie *Pyranilpyroönsäure* nennen und welche identisch ist mit der von Schiller-Wechsler<sup>3)</sup> aus dem bei  $98^{\circ}$  schmelzenden Condensationsproduct der Anilidobrenz-

1) Ber. 1886, 622. — 2) JB. f. 1885, 1389. — 3) Daselbst, 1390.

weinsäure erhaltenen Säure. Sie schmilzt bei 165°, ist schwer löslich in Wasser (etwas leichter in Alkohol und Aether) und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren als weißes, krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist vielleicht ein Chinolinderivat von der Formel  $C_6H_4 = [-CO-CH_2-C(CH_3)CO_2H-NH-]$  oder  $C_6H_4 = [-\overline{C(OH)-CH_2-C(CH_3)(CO_2H)-N-}]$ . Der bei 98° schmelzende Körper wird als *Pyranilpyroöinsäureesoanhydrid* bezeichnet. Kocht man *Anilin* mit einer wässerigen Lösung von *Dibrombernsteinsäure*, so bilden sich je nach der Dauer des Erhitzens in wechselnden Mengen neben einander zwei krystallinische Verbindungen, eine leichter lösliche,  $C_{16}H_{14}N_2O_3$ , vom Schmelzpunkte 175° und eine schwerer lösliche,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , vom Schmelzpunkte 231°, welche sich also von der erwarteten Dianilidobernsteinsäure um  $H_2O$  resp.  $2H_2O$  unterscheiden. Unter den Formeln für die zweite Substanz kommt die nachstehende in Betracht:



Bezüglich der weiteren theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung hingewiesen.

A. Küsel<sup>1)</sup> hat zur Aufklärung der Constitution der *Aniluvitoninsäure* von Böttinger<sup>2)</sup> die bei der Destillation ihrer Bromwasserstoffverbindung mit Kalk entstehende Base genauer untersucht und mit *Chinaldin* identisch gefunden. Damit ist die  $\alpha$ -Stellung des Methyls erwiesen. Das Carboxyl muß dann, da die  $\alpha$ - $\beta$ -Methylchinolincarbonsäure durch Friedländer und Göhring<sup>3)</sup> bekannt ist, die  $\gamma$ -Stellung haben. Es wird hierdurch die von Beyer<sup>4)</sup> angenommene Identität Seiner aus Dimethylchinolin durch Oxydation erhaltenen  $\alpha$ -*Methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure* mit der Aniluvitoninsäure bestätigt.

C. A. Bischoff<sup>5)</sup> bemerkt mit Bezugnahme auf die Mittheilung von Kues und Paal<sup>6)</sup> über  $\beta$ -*Benzoylisobernsteinsäure*,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2249. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 883 f.; f. 1883, 1219. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1310. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 988. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 95. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1546.

dafs Er <sup>1)</sup> diese Säure bereits vor drei Jahren auf demselben Wege dargestellt habe. Er berichtigt hierbei den Schmelzpunkt der Säure zu 180°, der früher angegebene (114°) bezieht sich nicht auf Benzoylisobernsteinsäure, sondern auf *Benzoylpropionsäure*.

O. Widman <sup>2)</sup> hat Seine <sup>3)</sup> Untersuchung über Derivate der *Cumenylacrylsäure* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung der Säure wurden 2 Thle. Cuminol mit 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 8 bis 12 Stunden lang erhitzt. Zum Umkrystallisiren der rohen Säure eignet sich warmes Benzol mehr als Alkohol. Ein in Kalilauge unlöslicher Theil des Reactionproductes besteht aus dem schon erwähnten <sup>4)</sup> Diacethydrocuminoïn. *Cumenylacrylsäuredibromid*,  $C_3H_7-C_6H_4-CHBr-CHBr-COOH$ , wird aus Cumenylacrylsäure durch Einwirkung von Bromdampf bereitet; es schmilzt bei 190° und scheidet sich aus Benzol, in dem es auch beim Kochen schwer löslich ist, in kleinen, weissen „Ballen“ aus. Die Nitrirung der Cumenylacrylsäure wird am bequemsten nach dem Verfahren von Eichorn und Hess <sup>4)</sup>, d. h. mit dem 20fachen Gewichte Salpetersäure von 1,53 spec. Gewicht ausgeführt, die Trennung der Producte durch Benzol, in welchem *p-Mononitrosimmsäure* selbst beim Kochen fast ganz unlöslich ist (Ausbeute 12 bis 15 Proc. <sup>5)</sup>); in Lösung geht *o-Mononitrocumenylacrylsäure* (*o-Nitro-p-isopropylsimmsäure*) und die isomere, früher als Cumenyl-nitroacrylsäure bezeichnete, jetzt als *o-Mononitro-p-propylsimmsäure* erkannte Verbindung (etwa 3 Proc.). Das *o-Mononitrocumenylacrylsäuredibromid* krystallisirt aus Benzol, worin es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in farblosen, rhomboidalen Tafeln oder gestreiften monoklinen Prismen vom Schmelzpunkte 171°; aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch concentrirte Lauge das *Natriumsalz* in kleinen, schimmernden Nadeln ausgeschieden. Versuche, aus der Säure durch Natronlauge eine *o-Nitrocumenylpropiolsäure* darzustellen, führten nur zu einem bromhaltigen Zwischenproducte,  $C_9H_{10}(NO_2)C_2HBr-COOH$ , welches ein schwierig erstarrendes

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1122. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 255. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1287. — <sup>4)</sup> JB. f. 1884, 1062. — <sup>5)</sup> Auf die angewendete Cumenylacrylsäure bezogen.

und bei 70 bis 75° wieder schmelzendes Oel bildete, das durch kalte Alkalilauge nicht angegriffen, durch warme tiefer zersetzt wurde. *o-Monoamidocumenylacrylsäure* wurde aus der Nitrosäure durch Erwärmen mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern des Fitrates mit Essigsäure als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten; aus Alkohol krystallisirt sie in schönen, glänzenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkte 165°. Sie verbindet sich mit Salzsäure zu dem *Hydrochlorat*, welches 3 Moleküle H<sub>2</sub>O enthält, und eins davon über Schwefelsäure verliert. Bei 60° beginnt es, Chlorwasserstoff abzugeben<sup>1)</sup>. Wird die verdünnte wässerige Lösung des Salzes vier bis fünf Stunden gelinde gekocht, so scheiden sich schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten Blättchen und Nadeln von *Cumostyrol*,  $(C_3H_7)_{[4]}-C_6H_3=[-CH_{[1]}=CH-C(OH)=N_{[2]}-]$ , aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkte 168 bis 169°, leicht löslich in kochendem Alkohol, schwer in kochendem Wasser, unlöslich in Salzsäure (auch beim Kochen), löslich in Alkalien (beim Erwärmen); Aether entzieht es der alkalischen Lösung, Kohlensäure scheidet es daraus ab. Durch dreistündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid auf 130 bis 140° wird es in *α-Monochlorcumochinolin*,  $C_3H_7-C_6H_3=[-CH=CH-CCl=N-]$ , übergeführt, das aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wird. Es bildet ein schwach rauchähnlich riechendes Oel, schwerer als Wasser, mit Wasserdampf schwer flüchtig, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den sonstigen Lösungsmitteln. Aus seinen Lösungen in Mineralsäuren wird es durch Wasser wieder gefällt. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung Fällung des *Monochlorcumochinolinchloroplatinats*,  $(C_{11}H_{12}NCl.HCl)_2PtCl_4$ , das sich aus der heißen Lösung beim Erkalten in schönen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkte 138° ausscheidet. Versuche, es in Methoxy- (oder Aethoxy)-cumochinolin, sowie durch Oxydation in eine gechlorte Chinolinbenzcarbonsäure überzuführen, waren erfolglos. Durch

<sup>1)</sup> Das Krystallwasser konnte daher nicht direct bestimmt werden.



Erhitzen mit überschüssigem, mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 220 bis 240° wird das  $\alpha$ -Chlorcumochinolin in *Cumochinolin*,  $C_{12}H_{13}N=(CH_3)_2CH-C_6H_3=[-CH=CH-CH=N-]$ , verwandelt. Dieses bildet nach der umständlichen Reinigung ein farbloses, chinolinähnlich riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, von stark basischen Eigenschaften. Das *salzsaure Salz* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit kaum krystallisirbar; das *Chloroplatinat*,  $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$ , krystallisirt beim Erkalten der heißen, wässerigen Lösung in gelben Nadeln oder mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkte 219 bis 220°. Das *Pikrat*, aus der ätherischen Lösung der Base durch eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure abgeschieden, bildet feine, gelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 205 bis 206°. Das *Chromat* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in tiefrothen, grossen, schiefwinkligen Prismen, die bei etwa 92° schmelzen. Das *Jodmethylat* scheidet sich in feinen, gelben Nadeln ab, wenn eine ätherische, mit Jodmethyl versetzte Lösung der Base ruhig stehen bleibt; es schmilzt unter vorheriger Erweichung gegen 200°. — *o*-Oxycumenylacrylsäure,  $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(OH)_{[2]}CH_{[1]}=CH-COOH$ , wurde aus der Amidosäure mittelst Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bereitet. Sie krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, schiefen Prismen vom Schmelzpunkte 176°.

Derselbe <sup>1)</sup> hat die *Oxydationsproducte* der *o*-Mononitrocumenylacrylsäure untersucht. Durch Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird die Säure zu *o*-Mononitrocuminsäure,  $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$ , oxydirt. Zum Umkrystallisiren des Rohproductes eignet sich nur Ligroin oder 50procentige Essigsäure. Aus letzterer krystallisirt die *o*-Nitrocuminsäure in farblosen, glänzenden Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten. Sie schmilzt bei 99°, ist in Alkohol, Aether und Benzol ungemein leicht, in Ligroin schwer löslich. Dieselbe Säure kann auch durch Oxydation der *o*-Nitrocumenylacrylsäure mit Chamäleonlösung in der Kälte hergestellt werden, jedoch darf hierbei die Lösung

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 269.

nur schwach alkalisch sein, widrigenfalls sich o-Nitrooxypropylbenzoësäure bildet (s. u.); ausserdem entsteht hierbei o-Mononitrocuminol<sup>1)</sup>. o-Monoamidocuminsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , wird durch Behandlung der Nitrosäure mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern des concentrirten Filtrats mit Essigsäure als krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung krystallisirt in quadratischen oder länglichen Blättern, die bei etwa 100°, im Exsiccator getrocknet bei 114 bis 115° schmelzen. Durch Diazotirung u. s. w. wird sie in die bei 93 bis 94° schmelzende o-Oxycuminsäure<sup>2)</sup> verwandelt, welche mit der von Jacobsen<sup>3)</sup> durch Schmelzen von Carvacrol mit Kali erhaltenen Oxysäure identisch ist. — Wird o-Nitrocumenylacrylsäure, in 20 Thln. Natronlauge vom spec. Gewicht 1,25 gelöst, mit concentrirter Chamäleonlösung versetzt, so wird sie schon in der Kälte zu o-Mononitrop-oxypropylbenzoësäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{[4]}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{[2]}\text{COOH}_{[1]}$ , oxydirt. Dieselbe krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln, aus kochendem Wasser in dünnen, keilförmigen, zu Ballen vereinigten Krystallen. Sie schmilzt bei 168°, ist in Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie nicht verändert, während Oxypropylbenzoësäure (und deren m-Nitroderivat) hierdurch in Propenylverbindungen verwandelt werden. Durch Behandlung mit Ferrosulfat und Ammoniak wird sie in o-Monoamidooxypropylbenzoësäure übergeführt, welche aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch oftmalige Extraction mit Aether gewonnen wird. Sie krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 158°. Die ätherische Lösung ist farblos, fluorescirt aber stark blau. Sie wird von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen aber zu Acetamidooxypropylbenzoësäure,  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOCH}_3)\text{COOH}$ , gelöst. Man dampft wiederholt mit Alkohol ein, wäscht den Rückstand mit Benzol und krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure. Die Verbindung krystallisirt in schiefen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 174°; sie ist in heissem Alkohol sehr leicht, in warmer Essigsäure ziemlich leicht

<sup>1)</sup> Einhorn u. Hess, JB. f. 1884, 1062. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 602. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1878, 809 f.

löslich, in kochendem Benzol so gut wie unlöslich. Durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure geht die o-Amidooxypropylbenzoësäure in o-Monoamidopropenylbenzoësäure,  $C_3H_5-C_6H_3(NH_2)COOH$ , über, welche durch Natriumacetat aus der warmen Lösung ihres salzsauren Salzes als gelblichweißer Körper gefällt wird; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in musivgoldähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkte  $165^\circ$ . Aus einer Lösung derselben in überschüssigem kochendem Acetanhydrid krystallisirt beim Stehen ein Acetylderivat in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte  $122^\circ$ .

Derselbe<sup>1)</sup> hat das, früher für „Cumenylnitroacrylsäure“ gehaltene Nebenproduct der Nitrirung der Cumenylacrylsäure näher untersucht. Die Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Benzol gelbweisse, zu Ballen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte  $122$  bis  $123^\circ$ , leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem. Bei der Oxydation derselben sowohl mit Chamäleonlösung in stark alkalischer wie in schwach alkalischer Lösung, als auch mit Chromsäure und Eisessig wird eine bei circa  $153^\circ$  schmelzende Säure erhalten, während als Nebenproduct im ersteren Falle o-Nitrooxypropylbenzoësäure (Schmelzp.  $168^\circ$ ; S. 1505), im zweiten und wahrscheinlich auch dritten o-Mononitrocuminsäure (Schmelzp.  $99^\circ$ ) entsteht. Das gemeinsame Oxydationsproduct, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wohl ausgebildete, fast farblose rhombische Tafeln vom Schmelzp.  $156$  bis  $157,5^\circ$  zeigt, kann nur als eine mit der o-Nitrocuminsäure isomere o-Mononitro-p-propylbenzoësäure,  $CH_3-CH_2-CH_{2[1]}-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$ , aufgefaßt werden<sup>2)</sup> und demnach die bei  $122$  bis  $123^\circ$  schmelzende Säure als o-Mononitro-p-propylzimmtsäure. Durch Reduction der letzteren mit Ferrosulfat und Ammoniak und Fällen mit Essigsäure wird o-Monoamido-p-propylzimmtsäure,  $(C_3H_7)C_6H_3(NH_2)CH=CH-COOH$ , erhalten, welche aus siedendem Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $155^\circ$  krystallisirt. Das salzsaure Salz derselben (feine weisse, in Wasser lösliche Nadeln)

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 273. — <sup>2)</sup> Einen stricten Nachweis der normalen Propylgruppe vermisste ich (H.S.).

wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einen in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper verwandelt, der aus 50procentiger Essigsäure in langen weissen, bei 161 bis 162° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wahrscheinlich (*Normal-*)*Propylcarbostyryl*, isomer mit dem bei 168 bis 169° schmelzenden Cumostyryl (Isopropylcarbostyryl). Widman schliesst aus Vorstehendem, dass der Acrylsäurerest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ , ebenso wie die Methylgruppe<sup>1)</sup> eine in p-Stellung befindliche Isopropylgruppe zur Umlagerung in normales Propyl prädisponirt. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über den Mechanismus dieser Umlagerung ist auf das Original zu verweisen.

Derselbe<sup>2)</sup> hat Seine<sup>3)</sup> Untersuchung der *m*-*Mononitrocumenylacrylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_{[4]}\text{NO}_2_{[5]}\text{COOH}_{[1]}$ , ausführlicher mitgetheilt. Zur Darstellung derselben werden 4 Thle. m-Nitrocuminol (aus Cuminol durch ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bereitet) mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat 4 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Ausser der genannten Säure wird keine andere Säure bei der Reaction gebildet. Sie krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, länglichen, schiefwinkeligen Tafeln und schmilzt bei 141°. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht, in warmem Benzol leicht, in kaltem wenig löslich. Die Salze sind meistens sehr schwer löslich, auch das Natriumsalz. Die folgenden sind von E. Åberg untersucht. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{K}$  (bei 100° getrocknet), bildet durch Erstarren seiner syrupdicken Lösung eine zähe, strahlig-krystallinische Masse. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus warmer Lösung in platten, schief abgeschnittenen Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $2(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4)_2\text{Ba} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , bildet dünne vierseitige, seidenglanzende Blätter, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1900 Thln. Wasser lösen. Es wird schon im Exsiccator wasserfrei. Das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim Verdampfen der warmen Lösung als Haut ab. Die *Silber-*, *Blei-* und *Zinksalze* sind weisse, voluminöse Niederschläge, das *Kupfersalz* ist blaugrün.

1) Dieser JB. S. 601. — 2) Ber. 1886, 413. — 3) JB. f. 1884, 1288.

Der *Aethyläther*, aus der Säure mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten, krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 58 bis 59°. *m-Monoamidocumenylacrylsäure* wird aus der Nitrosäure wie die analoge o-Verbindung erhalten und scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure fast vollständig in kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen aus. Aus Aether krystallisirt sie in sechsseitigen Tafeln. Sie schmilzt bei 165°, ist sehr schwer löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, aus dem sie sich äußerst langsam und theilweise verharzt wieder abscheidet. Ihre Salze mit Basen krystallisiren schlecht. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser äußerst löslich, das *Ammoniumsalz* krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern, das *Baryumsalz* scheidet sich aus seiner Lösung als Haut ab. Das *salzsaure Salz*,  $C_6H_3(C_3H_7, C_2H_2COOH)NH_2.HCl$ , bildet glasglänzende, flache, zugespitzte Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich schwer lösen. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{12}H_{13}O_2NH_2.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$ , scheidet sich in gelben, schwer löslichen Prismen oder platten Nadeln aus. Das *Sulfat*,  $(C_{12}H_{13}O_2.NH_2)_2.H_2SO_4.5H_2O$ , krystallisirt in schwer löslichen, zu Ballen vereinigten Blättern. *m-Acetamidocumenylacrylsäure*,  $C_6H_3(C_3H_7, NHCOCH_3, C_2H_2COOH)$ , wird durch Zusammenreiben der Amidosäure mit ( $\frac{1}{2}$  Thl.) Acetanhydrid und Krystallisiren der schnell erhärtenden Masse aus kochendem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 240° erhalten. *Diacetamidocumenylacrylsäure*,  $C_6H_3(C_3H_7)[N(COCH_3)_2, C_2H_2COOH]$ , entsteht, wenn die Amidosäure mit überschüssigem Acetanhydrid gekocht wird. Sie scheidet sich sowohl aus der wiederholt mit Alkohol zur Trockne verdampften Reaktionsmasse, als beim Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol (worin sie leicht löslich ist), als auch auf Zusatz von Ligroïn zu ihrer Lösung in Benzol als ein Oel ab, das nicht zum Erstarren zu bringen ist; wird aber das Oel in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein fester Körper aus, welcher selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° krystallisirt. *m-Orycumenylacrylsäure*,  $C_6H_3(C_3H_7, OH, C_2H_2COOH)$ , aus der Amidosäure durch

Zersetzung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure erhalten, krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkte 205 bis 206°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, obwohl schwerer als die entsprechende o-Säure, fast unlöslich in Wasser. *m-Mononitrocumenylacrylsäuredibromid*,  $C_6H_3(C_3H_7, NO_2, CHBr-CHBr-COOH)$ , aus der festen Nitrosäure durch Einwirkung von Brom bereitet, krystallisirt aus Benzol in dünnen, rhomboïdalen Tafeln vom Schmelzpunkte 183 bis 184°; es ist selbst in kochendem Benzol ziemlich schwer löslich. *m-Monoamidocumenylpropionsäure*,  $C_6H_3(C_3H_7, NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$ , wird durch Behandlung einer alkalischen Lösung der m-Amidocumenylacrylsäure mit Natriumamalgam erhalten; die beim Ansäuern mit Essigsäure entstehende Emulsion erstarrt bald zu kleinen, prismatischen Krystallen. Aus Aether krystallisirt die Säure in langen, rechtwinkeligen Tafeln. Sie schmilzt bei 103 bis 104°, ist leicht löslich in Aether, schwer in Wasser. Verreibt man sie mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, so erstarrt sie zu *m-Acetamidocumenylpropionsäure*, welche aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 168° krystallisirt. In Alkohol ist dieselbe leicht löslich. Die beschriebenen Verbindungen enthalten wahrscheinlich sämmtlich die Isopropylgruppe.

M. Spica<sup>1)</sup> stellte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtoxyessigsäure,  $C_{10}H_7-O-CH_2-COOH$ , nach Analogie der Phenoxyessigsäure, d. h. durch Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol auf Monochloressigsäure in stark alkalischer Lösung dar, und zwar die  $\alpha$ -Säure bei 100°, die  $\beta$ -Säure bei 130°; in beiden Fällen bleibt ein Theil des Naphtols unangegriffen und wird einer wiederholten Behandlung unterworfen. Die  $\alpha$ -Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blaßröthlichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190°, wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Sie ist, besonders im feuchten Zustande, am Licht etwas veränderlich. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Alkohol in Schüppchen. Es schmilzt bei 119 bis 120° und ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Das *Kaliumsalz*,  $C_{12}H_9O_3K.H_2O$ , ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. [4] 4, 291; Gazz. chim. ital. 16, 437.

erstarrt zu einer aus seidenglänzenden, langen Krystallen bestehenden Masse, die sich am Lichte röthlich färbt. Das *Baryumsalz*,  $[(C_{11}H_7O_3)_2Ba]_2 \cdot 9H_2O$ , krystallisirt in farblosen oder bläsröthlichen Nadeln, die gegen  $100^\circ$  zusammensintern. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich (0,974 Thle. in 100 Thln. Wasser von  $30^\circ$ ). Das *Magnesiumsalz* bildet voluminöse Blättchen mit 6 ( $6\frac{1}{2}$ ?) Molekülen Krystallwasser; 100 Thle. Wasser von  $28^\circ$  lösen 2,455 Thle. Das *Bleisalz*,  $(C_{11}H_7O_3)_2Pb \cdot 4\frac{1}{2}(5?)H_2O$ , wird seiner geringen Löslichkeit wegen am besten durch Fällung erhalten und gleicht dem Baryumsalze. Der *Aethyläther* bildet kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte  $173$  bis  $174^\circ$ , das daraus dargestellte *Amid*, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkte  $155^\circ$ . —  $\beta$ -Naphtoxyessigsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in triklinen Prismen oder in Schüppchen von Perlmutterglanz, die sich am Licht etwas bläulichgrün färben. Sie schmilzt bei  $151$  bis  $152^\circ$ , ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet weisse, fettige Schüppchen, die gegen  $180^\circ$  schmelzen; es ist in Alkohol ziemlich, in kaltem Wasser aber so wenig löslich, daß es aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird. Das *Kaliumsalz* bildet wasserfreie, perlmutterglänzende, fettige Schüppchen, in kaltem Wasser mäßig löslich (2,25 Thle. in 100 Thln. von  $25^\circ$ ). Das *Magnesiumsalz*,  $(C_{11}H_7O_3)_2Mg \cdot 3(3\frac{1}{2}?)H_2O$ , stellt krystallinische, leicht röthliche Krusten dar, schwerer löslich als das der  $\alpha$ -Säure (100 Thle. Wasser von  $26^\circ$  lösen 0,620 Thle. wasserfreies Salz). Das *Baryumsalz*,  $(C_{11}H_7O_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen, viel schwerer löslich als das der  $\alpha$ -Säure (100 Thle. Wasser von  $26^\circ$  lösen 0,0504 Thle. wasserhaltiges Salz). Aus einer Lösung des Kaliumsalzes wird durch Bleiacetat ein krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, kleine Schüppchen giebt, die ein *basisches Bleisalz* zu sein scheinen. Der *Aethyläther* bildet grofse, durchsichtige Blätter vom Schmelzpunkte  $48$  bis  $49^\circ$ , das *Amid*,  $C_{10}H_7-O-CH_2-CONH_2$ , schwer lösliche, längliche Täfelchen vom Schmelzpunkte  $147^\circ$ .



A. Einhorn<sup>1)</sup> machte eine weitere<sup>2)</sup> Mittheilung über das Reactionsproduct zwischen *Chinaldin* und *Chloral*, in welcher Er die von Miller und Spady<sup>3)</sup> hierüber gemachten und später<sup>4)</sup> bestätigten Angaben nun ebenfalls unter Zurücknahme Seiner eigenen grösstentheils anerkennt. Für das ursprüngliche Product der erwähnten Reaction, zu dessen Gewinnung Er die Anwendung von Chlorzink beibehält (20 g Chinaldin gaben mit 21 g Chloral und 1 g Chlorzink 23 bis 25 g rohes krystallinisches Condensationsproduct), findet Er jetzt auch die Formel  $C_{17}H_{10}NOCl_3$  statt  $C_{12}H_8NCl_3$  und benennt es *Py-1-( $\omega$ -trichlor- $\alpha$ -oxy)-propylchinolin*,  $C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-CCl_3$ . Die Bildung des orangefarbenen Natronsalzes aus diesem Körper erhält Einhorn jedoch aufrecht; um dasselbe zu gewinnen, wurden 10 g der Chlorverbindung in 35 g heissem absolutem Alkohol gelöst, dazu 40 g Wasser gegeben und der dadurch entstandene Krystallbrei unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 35 g etwa 23procentiger Natronlauge versetzt. Nach der stürmischen Reaction wird die braunrothe Lösung noch 5 bis 10 Minuten lang erwärmt und dann entweder eingedampft oder abgekühlt und mit absolutem Alkohol versetzt. So werden 2 bis 2,5 g des orangefarbenen Salzes erhalten. Die Mutterlauge enthält *Chinolylacrylsäure* (Ausbeute 1 bis 2 g). Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in oft mehrere Centimeter langen, prismatischen Nadeln von der Formel  $C_{12}H_{10}NO_3Na \cdot 3H_2O$ . Es wird bei 110° oder beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wasserfrei und dabei gelb (an der Luft wird es wieder roth). Es entspricht also einer Säure,  $C_{12}H_{11}NO_3 = C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-COOH$ , der *Py-1-chinolyl- $\alpha$ -oxypropionsäure*. Mineralsäuren scheiden daraus aber eine Säure,  $C_{12}H_{13}NO_4$ , ab, welche aus alkoholhaltigem Wasser in prachtvollen, gelbrothen Krystallen vom Schmelzpunkte 123 bis 125° krystallisirt<sup>5)</sup>. An der Luft

1) Ber. 1886, 904. — 2) JB. f. 1885, 1310. — 3) Dasselbst S. 1551. — 4) Dieser JB.: Aldehyde. — 5) Die früher beschriebene farblose Säure,  $C_{12}H_{11}NO_3$ , wurde nicht wieder erhalten. Einhorn glaubt, dass sie ein Gemisch der Säuren  $C_{12}H_{13}NO_4$  und  $C_{12}H_9NO_3$  [doch wohl Py-1-chinolylacrylsäure? (H. S.)] gewesen sei.

liegend verliert sie ihre Farbe und ihren bitteren Geschmack. Bei trockener Destillation liefert sie ohne Verkohlung ein bräunliches Oel, welches später erstarrt und, nach Behandlung mit etwas Ammoniak, aus absolutem Alkohol in schönen, farblosen dünnen, vierseitigen Blättchen vom Schmelzpunkte  $184^{\circ}$  krystallisiert. Für die *Py-1-chinolylacrylsäure* bestätigt Einhorn die Formel  $C_{11}H_9NO_2$  (den Schmelzpunkt findet er bei  $193^{\circ}$ ), ebenso für den durch Oxydation daraus erhaltenen *Chinolin-(Py)- $\alpha$ -aldehyd*,  $C_{10}H_7NO$ , den Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ . Dagegen besitzt der aus dem orangefarbenen Natriumsalz durch Kaliumpermanganat erhaltene Aldehyd zwar den früher angegebenen Schmelzpunkt  $103$  bis  $104^{\circ}$ , aber nicht die Formel  $C_{10}H_7NO$ , sondern  $C_{11}H_9NO$ , welche auch durch die Analyse einer *Pikrinsäureverbindung* (aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkte  $212^{\circ}$  erhalten),  $C_{17}H_{11}N_4O_8$ , bestätigt wurde. Auch das *Platindoppelsalz* stimmte jetzt zu der Formel  $(C_{11}H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ . Dieser Aldehyd wird als *Py-1-Chinolylacetaldehyd*,  $C_9H_6N-CH_2-CHO$ , aufgefasst und er entsteht auch nicht eigentlich durch einen Oxydations-, sondern durch einen Spaltungsproceß:  $C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-COOH = C_9H_6N-CH_2-CHO + HCOOH$ . In der That wird der Aldehyd auch beim Kochen der gelbrothen Säure mit Benzol (oder Wasser) erhalten, wobei die anfangs rothe Flüssigkeit allmählich verblasst. (Die Bildung von Ameisensäure ist wahrscheinlich gemacht.)

A. Claus und M. Erler<sup>1)</sup> haben die Einwirkung des *Broms* auf *Diphensäure* untersucht. In der Kälte tritt in keiner Weise eine Reaction ein, aber beim Erwärmen auf  $60^{\circ}$  oder darüber. Wird 1 Mol. Diphensäure mit 2 Mol. Brom (bei kleinerer Menge bleibt stets ein Theil der Säure unangegriffen) einige Tage auf  $80$  bis  $100^{\circ}$  erwärmt, so bilden sich wesentlich *Monobromdiphensäure* und deren *Dibromid*. Letzteres tritt mehr und mehr zurück zu Gunsten einer *Dibromdiphensäure*, wenn über  $125^{\circ}$  erhitzt wird, und bei  $200^{\circ}$  oder höher wird nur ein Gemisch von Mono- und Dibromdiphensäure erhalten. Letztere werden von

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3149; ausführlich: Erler, Inaug.-Dissert. Freiburg 1885.

dem Dibromid durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol, von einander durch die Baryumsalze getrennt. Harzige Beimengungen des Rohproductes lassen sich durch Chloroform leicht entfernen. *Monobromdiphensäure*,  $C_6H_3BrCOOH-C_6H_4COOH$ , krystallisirt aus heisser Essigsäure in kleinen, nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkte 235 bis 236°. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, wenig in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Wasser und auch nur sehr wenig in kochendem. Sie sublimirt nur schwer und unter beträchtlicher Zersetzung, das Sublimat scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen. Das *neutrale Natriumsalz* ist eine amorphe, glasartige Masse, sehr leicht in Wasser löslich und in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol. Das *saure Natriumsalz* gleicht in seinem Aeussern dem neutralen Salze. Das *Baryumsalz*,  $C_{14}H_7BrO_4Ba \cdot 3H_2O$ , ist in Wasser, auch heissem, sehr schwer löslich; es bildet schlanke, scharf zugespitzte Nadeln, die sich beim Trocknen verfilzen. Das *Silbersalz* ist ein weisses, voluminöses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Das *neutrale Kupfersalz* ist auch in kochendem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Eindampfen als unkrystallinisches Pulver aus, das getrocknet äusserst fein und locker und von hellgrüner Farbe ist. Der *Diäthyläther* wurde mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff als gelbliche, zähe Flüssigkeit gewonnen, die erst nach längerem ( $1\frac{1}{2}$ jährigem) Stehen erstarrte und nun bei 65° schmolz. — *Monobromdiphensäuredibromid*,  $C_{14}H_7Br(CO_2H)_2.Br_2$ , entsteht beim Erhitzen von Monobromdiphensäure mit Brom immer nur in sehr geringer Menge, kann aber bei 8 tägigem Erhitzen von Diphensäure mit 3 Mol. Brom auf 100° bis zu 15 Proc. der Diphensäure steigen. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich oberhalb 200° bräunen und bei etwa 256° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zersetzt es sich in einigen Stunden vollständig in Dibromdiphensäure, Bromwasserstoff, Kohlensäure und harzige Substanzen. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, leicht dagegen in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen werden beim Erwärmen schnell

zersetzt in dibromdiphensaures Salz und Brommetall. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sich das Dibromid beim Erwärmen reichlich, Wasser scheidet es wieder unverändert ab; aus der salpetersauren Lösung krystallisirt es besonders schön. Das *neutrale Natriumsalz*,  $C_{12}H_7Br(CO_2Na)_2Br_2$ , wird durch Neutralisiren des Dibromids mit möglichst concentrirter Soda-lösung bei 50 bis 60° und Verdunsten über Schwefelsäure in seidenglänzenden Blättchen erhalten, die sich auch in Weingeist leicht lösen. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen wie oben angegeben. — *Dibromdiphensäure*,  $C_{12}H_6Br_2(CO_2H)_2$ ,<sup>1)</sup> wird bequemer, als auf directem Wege, aus dem Monobromdiphensäuredibromid gewonnen (s. oben). Sie wird am besten aus Eisessig krystallisirt und so in kleinen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 245° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, unbedeutend in Chloroform, Benzol, Aceton und kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sie sublimirt nur sehr schwierig. Die *neutralen* und *sauren Alkalisalze* sind sehr löslich und trocknen zu glasigen Massen ein. Das *Calciumsalz*,  $C_{12}H_6Br_2(CO_2)_2Ca \cdot 3H_2O$ , bildet leicht lösliche, verwitternde Schüppchen, das *Bleisalz* ein weißes, schweres, nur in viel heißem Wasser lösliches Pulver. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich. Das *Silbersalz* bildet einen weißen Niederschlag, der in Wasser bedeutend löslicher ist, als das Salz der Monobromsäure, aber nicht daraus krystallisirt. Der *Diäthyläther*, mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt, wird zuerst als butterartige Masse gewonnen, bildet aber nach angemessener Reinigung Krystalle vom Schmelzpunkte 105 bis 106°. — Beim Destilliren mit Kalihydrat liefern die gebromten Diphensäuren Mono- resp. Dibromdiphenylenketon. Das *Monobromdiphenylenketon*,  $C_{12}H_7BrCO$  (höchstens 10 Procent der theoretischen Menge betragend), stellt nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zarte, hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 122° vor, die sehr leicht in zarten,

<sup>1)</sup> Dieselbe ist jedenfalls verschieden von Ostermayer's Dibromdiphensäure (JB. f. 1884, 665).

hellgelben, verfilzten Nadeln sublimiren. Es ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether, Benzol, Xylol etc.; mit Zinkstaub destillirt liefert es *Fluoren*. *Dibromdiphenylenketon*,  $C_{12}H_6Br_2CO$ , gleicht in seiner Löslichkeit der Monoverbindung, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr leicht in zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln vom Schmelzpunkte  $133^\circ$ . Beide Ketone riechen nach unreifen Orangen. Die Diphensäure und ihre Bromderivate besitzen einen äusserst bitteren Geschmack.

Ch. M. Stuart <sup>1)</sup> erhielt durch sechstündiges Erhitzen gleicher Theile *Zimmtaldehyd* und *Malonsäure* mit dem halben Gewicht Eisessig auf  $100^\circ$  und Waschen des Productes mit Eisessig, Wasser und Chloroform gelbe Nadeln von *Phenylbutindicarbonsäure*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)_2$ . Sie schmilzt unter Schäumen bei  $208^\circ$  und zerfällt, einige Zeit auf  $210^\circ$  erhitzt, in Kohlensäure und *Cinnamerylacrylsäure* vom Schmelzpunkte  $165^\circ$ . Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert. — Durch Erhitzen von *Salicylaldehyd*, *Malonsäure* und Eisessig auf  $100^\circ$  wurde *Cumarincarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH=C(COOH)-CO-O-]$ , erhalten, welche aus kochendem Wasser in weissen Nadeln krystallisirt und bei  $187^\circ$  ohne Zersetzung schmilzt. Der trockenen Destillation unterworfen, giebt sie bei  $290^\circ$  ein Destillat von Cumarin, geht aber zuletzt oberhalb  $360^\circ$  zum kleinen Theil unzersetzt über. Die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak liefert mit Silbernitrat und Baryumchlorid weisse Niederschläge von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5O_4Ag$  resp.  $(C_{10}H_5O_4)_2Ba$  (bei  $130^\circ$  getrocknet). Die Darstellung einer zweibasischen Säure gelang nicht.

C. Bülow <sup>2)</sup> machte eine Mittheilung über den *Phthalylacetessigäther* <sup>3)</sup>. Bei der Darstellung desselben ist es zweckmässig, die Materialien — Phthalylchlorid und Natriacetessigäther — in der Kälte auf einander wirken zu lassen. Nach mehrtägigem Stehen schüttelt man mit Wasser, welches das Chlornatrium und einen rothen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 365. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 236, 184. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1216.

Körper löst, und krystallisirt den rohen, gelb gefärbten Phtalylacetessigäther aus kochendem Eisessig um, wodurch er in farblosen, derben, schiefwinkeligen Krystallen oder sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Auch aus Alkohol läßt er sich krystallisiren. In den meisten Lösungsmitteln, aufser Wasser, ist der Aether in der Wärme ziemlich löslich. Kalte concentrirte Salpetersäure löst ihn ohne Veränderung, mit concentrirter Schwefelsäure kann er sogar ohne Zersetzung gelinde erwärmt werden;  $\frac{1}{2}$  Stunde mit letzterer auf  $65^{\circ}$  erwärmt, wird er jedoch zersetzt unter Bildung von *Phtalylessigsäure*. Dieselbe Zersetzung, welche er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet (Bildung von Phtalsäure), erfährt er auch beim längeren Kochen mit verdünnter Kalilauge, Barytwasser und selbst Wasser allein (der 30fachen Menge). Das schon beobachtete <sup>1)</sup> *Kaliumsalz*, welches sich aus seiner Lösung in alkoholischem Kali ausscheidet, hat nach Analysen von Koch die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_7K_2 (= C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5OH)$ ; es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Kocht man den Aether mit wässerigem (besser noch alkoholischem) Ammoniak und säuert dann an, so wird *Phtalimid* abgeschieden. In der Kälte entsteht dagegen *Phtalaldiamid*,  $C_8H_8N_2O_2$ . Letzteres schmilzt bei  $219$  bis  $220^{\circ}$  unter Entwicklung von Ammoniak; ist diese beendet, so schmilzt der Rückstand nunmehr bei  $228^{\circ}$  (*Phtalimid*). Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich Phtalylacetessigäther unter starker Erwärmung (die zu mäßigen ist!) zu einer Verbindung  $C_{20}H_{18}N_2O_4 = C_6H_4 = \{-CO-O-C[=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N_2HC_6H_5]-\}$ . Dieselbe entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Phtalylacetessigäther mit den berechneten Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat. Die Verbindung krystallisirt aus heißem Alkohol in durchsichtigen, derben Tafeln vom Schmelzpunkte  $236$  bis  $238^{\circ}$ . Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leichter in Eisessig, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1216.

und ohne Veränderung. Mit Resorcin erhitzt giebt sie nicht mehr die dunkelbraune Färbung, welche Phtalylacetessigäther allein hierbei zeigt. Als Nebenproduct entsteht bei der Darstellung der beschriebenen Verbindung, besonders bei Anwendung stärkerer Wärme, das von Hötte<sup>1)</sup>, Pickel<sup>2)</sup> und Just<sup>3)</sup> erhaltene *Phtalylphenylhydrazin*,  $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4[-CO-O-C(=N, H-C_6H_5)-]$ . — Durch Erwärmen mit (15 Thln.) Eisessig und überschüssigem Zinkstaub wird der Phtalylacetessigäther (analog dem Verhalten des Phtalylmalonsäureäthers) in *Benzylacetessigäther-o-carbonsäure*,  $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_4(COOH)CH_2-CH(CO-CH_3)CO_2C_2H_5$ , übergeführt; aus der mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Lösung krystallisirt die Säure nach einigen Tagen in büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Sie schmilzt bei 92°, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Das *Silbersalz* fällt aus dem neutralen Ammoniumsalze durch Silbernitrat als amorpher Niederschlag, der sich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst; aus dünnen Lösungen wird es durch Ligroin krystallinisch gefällt und zeigt dann den Schmelzpunkt 120 bis 121°. Die Säure verwandelt sich beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in *Benzylaceton-o-carbonsäure*,  $C_6H_4(CO_2H)CH_2-CH_2-CO-CH_3$ . Diese krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 114° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässerige Lösung, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, scheidet ein sehr bald verharzendes Oel aus. Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung der *Benzylacetessigäther-o-carbonsäure* mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich bald gelbliche Nadeln der *Verbindung*  $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_6H_4(CO_2H)CH_2-CH(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N, HC_6H_5$  aus. Diese schmilzt unter Zersetzung bei 235°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön violettrother Farbe. Fehling'sche Lösung wird dadurch beim Kochen schwach reducirt. Beim Liegen an der Luft,

1) Dieser JB. S. 1081. — 2) Dasselbst S. 1078 f. — 3) Dasselbst S. 1087.



schneller auf dem Wasserbade, geht sie unter Abspaltung von Alkohol in eine neue *Verbindung*  $C_{18}H_{16}N_2O_3$  über, welche man noch leichter erhält, indem man eine alkoholische Lösung von Benzylacetessigäther-o-carbonsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt:  $C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_5-N_2H_3 = C_{18}H_{16}N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O$ . Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als feines Krystallpulver aus, das in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig leichter löslich ist. Der aus letzterem krystallisirte Körper schmilzt bei 228 bis 229°.

A. Piutti<sup>1)</sup> hat Seine<sup>2)</sup> Untersuchung über *Phtalylasparaginsäure* ausführlich mitgetheilt. Die Darstellung derselben wird eingehend beschrieben. Die beste Ausbeute (82 Procent der theoretischen) wird bei Anwendung von salzsaurer Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid erhalten. Von Salzen werden noch beschrieben das *Baryumsalz*,  $C_{12}H_7NO_6Ba$ , das *Silbersalz*, ein käsiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, und das *Bleisalz*, ein pulveriger, schwerer Niederschlag. Leitet man über die Säure (1 Mol.) einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so werden 4 Mol. davon absorbirt; die ziemlich hygroskopische Verbindung verliert etwa 1 Mol. Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom, ein zweites Molekül bei 100°. Bei 150° verliert sie noch 2 Procent an Gewicht und verwandelt sich in eine braune, partiell geschmolzene Masse, aus welcher Aether viel Phtalimid auszieht; der Rückstand liefert, in warmem Wasser gelöst, eine kleine Menge glänzender Prismen, welche bei 205 bis 210° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Alkalien wie ein Amid verhalten. Wird *Phtalylasparaginsäureäther*, ein dickes, farbloses Oel, in alkoholischer Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt, so bildet sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Niederschlag von *Phtalimidammoniak*,  $C_8H_7-C_2O_2-N_2H_4$ , welches sich bei 219° (ebenso beim Kochen mit Wasser) in Phtalimid und Ammoniak (resp. phtalsaures Ammoniak) zersetzt. Phtalimidammoniak wird auch erhalten durch Sättigen einer alkoholischen

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 1. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1292.

Phtalimidlösung mit Ammoniak; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol, fast nicht in kaltem und in Aether. — Gleiche Moleküle Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin wirken auf einander unter Bildung von Wasser und *Diphenylphtalylasparagin*,  $(C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(COOH)-N=C_2O_2=C_6H_4$ . Beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalylasparaginsäure mit 2 Mol. Diphenylamin bildet sich aufer den beiden bereits beschriebenen ein drittes isomeres *Phtalyldiphenylasparagin*; dasselbe bildet ziemlich glänzende Rhomboëder, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten und über Schwefelsäure effloresciren. Es schmilzt bei 193 bis 194°, sein Silbersalz bildet krystallinische Krusten. Jedes der drei Isomeren dissociirt sich, wenn es 3 bis 4 Stunden lang auf 170 bis 180° erhalten wird, und es bildet sich aus den Spaltungsproducten dann wieder ein Gemisch aller drei Isomeren. In diesem Sinne lassen sie sich in einander überführen. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei höherer Temperatur wird 1) das bei 112° schmelzende Phtalyldiphenylasparagin in Phtalimidammoniak und das schon früher beschriebene *Diphenylasparagin* (Schmelzpunkt 230°) übergeführt:  $(C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(COOH)-N=C_2O_2=C_6H_4 + 2 NH_3 = C_6H_4=C_2O_2=N_2H_4 + (C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(NH_2)-COOH$ ; 2) das bei 193 bis 194° schmelzende Isomere zunächst in ein in Alkohol schwer lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Ammonsalz, dann bei höherer Temperatur (160 bis 180°) in einen krystallinischen Absatz von Phtalimidammoniak, während die gefärbte und fluorescirende Lösung keine bestimmten Producte lieferte; 3) das bei 203 bis 204° schmelzende Isomere in ein Ammonsalz übergeführt, das sich erst bei (8 Stunden) anhaltendem Erhitzen auf 180° ganz zersetzt und hierbei einerseits Phtalimidammoniak, andererseits einen amorphen Körper liefert, der nach der Analyse seines Silbersalzes ein *isomeres Diphenylasparagin* zu sein scheint. Bei noch höherer Temperatur werden farblose, bei 310° schmelzende Nadeln erhalten, welche die Reaction eines Aspartids zeigen. Derselbe Körper entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak oder Diphenylamin auf das Diphenylasparagin vom Schmelzpunkte 231°. Letzteres liefert be-

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 130 bis 160° neben dem bei 112° schmelzenden Phtalyldiphenylasparagin (aus dem es erhalten war) auch eine beträchtliche Quantität der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkte 193 bis 194°. — Der durch Ammoniak aus dem Producte aus Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin erhaltene Niederschlag enthält ausser dem früher beschriebenen *Phtalyldiphenylaminaspartid*<sup>1)</sup>, welches bei 273° schmelzende glänzende Nadeln bildet, noch ein bei 286° schmelzendes *Isomeres*, welches grössere, oft zu Zwillingen verwachsene Prismen vorstellt. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander getrennt. Um grössere Mengen davon zu erhalten, werden je 5 g einer Mischung von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure und 2 Thln. Diphenylamin 5 Stunden auf 185 bis 190° erhitzt und die erkaltete Masse mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Gemenge der beiden isomeren Aspartide fast ungelöst löst. Sie bilden sich auch (neben Phtalylasparaginsäure) beim Erhitzen der Phtalyldiphenylasparagine auf 180°, und zwar aus jedem einzelnen derselben vorzüglich das bei 273°, aus einem Gemisch aller drei vorwiegend das bei 286° schmelzende Aspartid. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° werden beide in Diphenylamin, Phtalsäure und Asparaginsäure gespalten. Werden die Aspartide mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 4 bis 5 Stunden lang auf 125° erhitzt, so bildet sich neben Phtalimid das *Diphenylaminfuramid* nach der Gleichung  $[(C_6H_5)_2N]_2 = C = [-CH_2 - CH(-N = C_2O_2 = C_6H_4) - CO - O -] = [(C_6H_5)_2N]_2 = C = [-CH = CH - CO - O -] + C_6H_4 = C_2O_2 = NH$ . Dasselbe bildet flache, glänzende Nadeln (aus Eisessig flache Prismen) vom Schmelzpunkte 276°, verbindet sich mit 1 Mol. Brom und wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Diphenylamin und Fumarsäure (resp. Aepfelsäure) zerlegt. Es bildet sich auch durch anhaltendes Erhitzen der Aspartide allein auf 200°, sowie durch Einwirkung von Diphenylamin auf Fumarsäure oder Aepfelsäure. —

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1293 (daselbst Phtalyldiphenylaminasparagein genannt); Piutti bezeichnet als *Succinide*, *Aspartide* u. s. w. Derivate von  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2-CO \end{array} > O$ ,  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH(NH_2)-CO \end{array} > O$  u. s. w.

sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, etwas leichter in Aceton und Wasser. Das *Silbersalz* ist ein amorpher Niederschlag. Bei der Behandlung in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzol und Kaliumpermanganat nach Einhorn's<sup>1)</sup> Methode wird ein aldehydartig riechendes Oel erhalten, das bei der Oxydation Phtalsäure liefert (Phtalaldehyd?). Die Säure absorbiert 2 Mol. Brom in Dampfform unter Bildung von *o*-Phenylendiacrylsäuretetrabromid,  $C_6H_4(CHBr-CHBr-CO_2H)_2$ . Dasselbe bildet ein in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer lösliches Pulver; beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird es zum Theil zersetzt unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Wird *o*-Xylylendimalonsäureäther, welcher mittelst seiner Natriumverbindung<sup>2)</sup> (einer farblosen, äußerst hygroskopischen Masse) leicht gereinigt werden kann, mit alkoholischem Kali einige Stunden gekocht, so wird er unter Kohlensäureabspaltung in *o*-Phenylendipropionsäure,  $C_6H_4(CH_2-CH_2-COOH)_2$ , übergeführt. Die Säure bildet nach dem Auskochen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus heißem Wasser farblose, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkte 160 bis 162°. Sie entsteht auch durch Reduction der Phenylendiacrylsäure mit Natriumamalgam.

C. Nourrisson<sup>3)</sup> erhielt *Anisolphthaloylsäure*,  $C_6H_4(CO_2H)_{[2]}-CO_{[1]}-C_6H_4(OCH_3)_{[4]}$ , durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (70 bis 80 g) auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid (50 g) und Anisol (150 g). Das Aluminiumchlorid wird successive eingetragen und dann noch  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man gießt die dunkelrothe Masse in Wasser, erwärmt damit bis zur Umwandlung in ein gelbes Oel, kühlt ab, decantirt, zieht mit Ammoniumcarbonat aus, säuert an und krystallisirt die bei 105° getrocknete Fällung mehrmals aus siedendem Toluol um. Ausbeute höchstens 25 g. Die trockene Säure schmilzt bei 142 bis 143°, aber schon unter siedendem Wasser, sie ist nicht destillirbar, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1038. — <sup>2)</sup> Daselbst 556. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] 46, 203; Ber. 1886, 2103.

Äther, Chloroform, Essigsäure, Toluol. Das *Natriumsalz*,  $C_{15}H_{11}O_4Na$ , ist sehr löslich, auch in Alkohol, ebenso das *sauere Kaliumsalz*,  $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{11}O_4$  (das neutrale konnte nicht erhalten werden); das *Calciumsalz*,  $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca \cdot 2H_2O$ , und *Baryumsalz*,  $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba \cdot 4H_2O$ , bilden weisse, harte Nadeln, das *Silbersalz*,  $C_{15}H_{11}O_4Ag$ , einen fein krystallinischen Niederschlag. Das *Kupfersalz* krystallisirt schwer. Mit Kali geschmolzen zerfällt die Anisolphthaloylsäure in Benzoëssäure und p-Oxybenzoëssäure; durch Zink und Salzsäure wird sie in das Lacton,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_4OCH_3)-O-CO-]$ , übergeführt, welches bei 116 bis 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in Chloroform, Essigsäure und warmem Alkohol löst und aus letzterem in flachen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Zinkstaub und Ammoniak entsteht die *Säure*  $C_6H_4(CO_2H)CH_2-C_6H_4(OCH_3)$ , weisse Nadeln, die bei 110 bis 111° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Chloroform und Essigsäure lösen. Das *Natriumsalz*,  $(C_{15}H_{11}O_4Na)_2 \cdot H_2O$ , ist äusserst löslich. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° wird die Anisolphthaloylsäure in *Oxyanthrachinon*, durch Erhitzen mit Zinkstaub in *Anthracen* übergeführt, durch Salzsäure bei 150° in Phtalsäure, Phenol und Chlormethyl gespalten unter gleichzeitiger Bildung eines amorphen, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslichen Körpers, welcher ein Phtalein zu sein scheint. Durch Erhitzen mit Phenol und Zinnchlorid auf 115 bis 120° wird ebenfalls ein phtaleinartiger Körper erhalten. *Monobromanisolphthaloylsäure*,  $C_{15}H_{11}BrO_4$ , wird durch Erhitzen von Anisolphthaloylsäure mit Brom und Essigsäure auf 100° im Rohr erhalten. Sie schmilzt bei 194 bis 196°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure und krystallisirt aus letzterer in kurzen, weissen Nadeln.

Ueber E. Scacchi's <sup>1)</sup> krystallographische Untersuchung des *Phenylumarins* und *Cumarins* ist von A. Cathrein <sup>2)</sup> nach einer anderen Quelle berichtet worden. Referent berichtigt mehrere Fehler in den Winkelangaben, sowie das Axenverhältniss des

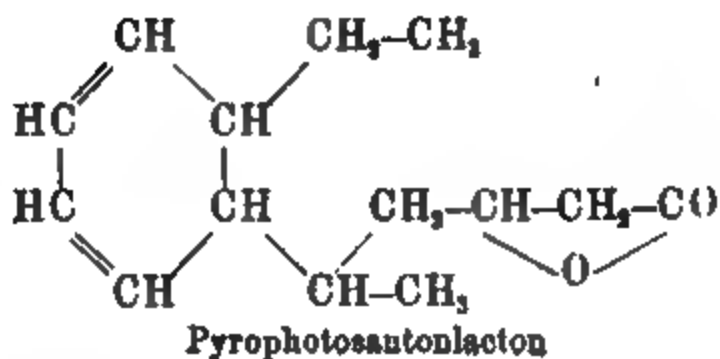
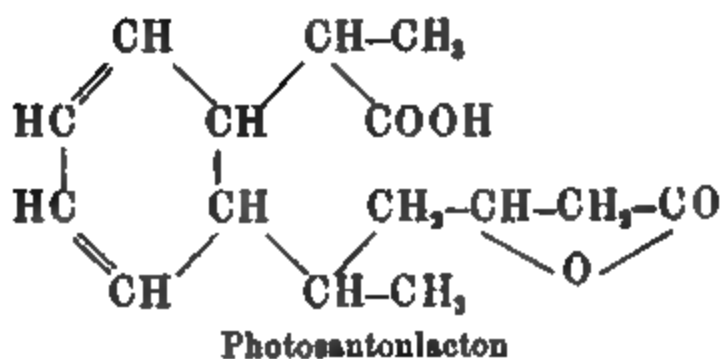
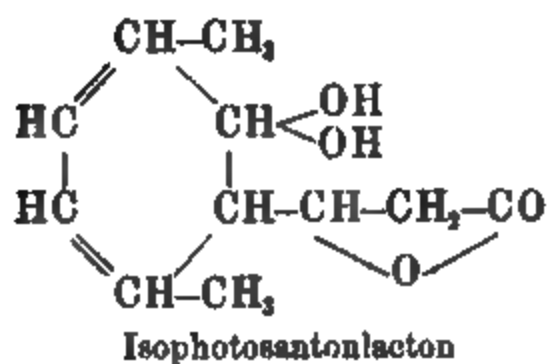
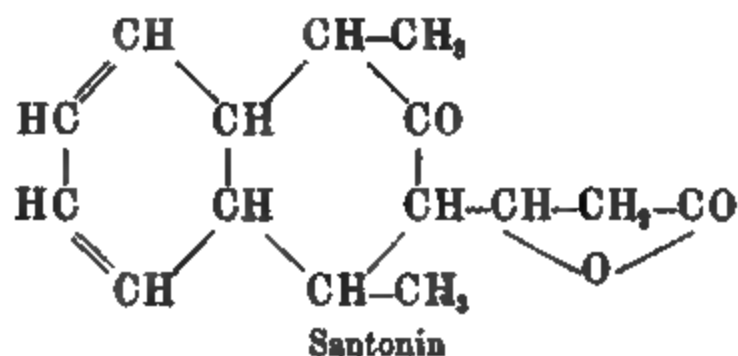
<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1510. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 402 aus Rendiconto della R. Accad. di Napoli, Aug. 1884

Phenylcumarins ( $a : b : c = 3,0984 : 1 : 3,0060$  statt  $3,1054 : 1 : 3,0060$ ).

S. Cannizzaro und G. Fabris<sup>1)</sup> haben gefunden, daß bei der Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung von *Santonin* (1 kg) in verdünnter Essigsäure (52 l vom spec. Gewicht 1,054) neben Sestini's<sup>2)</sup> Photosantonsäure eine isomere *Isophotosantonsäure*, sowie deren *Mono-* und *Diacetylverbindung* entstehen. Die Trennung der neuen Verbindungen von der Photosantonsäure und von einander läßt sich auszüglich nicht wiedergeben, sie beruht bezüglich des ersteren Punktes darauf, daß die neuen Körper in kalter Sodalösung fast unlöslich sind. Die *Isophotosantonsäure*,  $C_{15}H_{21}O_5$ , ist in Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in Aether und leicht in Alkohol, aus welchem sie sich in dicken Krystallen des trimetrischen Systems abscheidet. Bei  $100^\circ$  erweicht sie, verliert Wasser und geht in ein Anhydrid oder *Lacton*,  $C_{15}H_{20}O_4$ , über. Sie besitzt ein dem der Photosantonsäure nahezu gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen; für 1,2063 g (bei  $100^\circ$  getr.) in 50 ccm Alkohol bei  $11^\circ$  wurde gefunden  $[\alpha]_D = +124^\circ 17'$ . In Alkalien und warmen Lösungen der Alkalicarbonatate löst sie sich mit orangerother Färbung, in Barythydrat mit gelber Färbung, doch wird letztere Lösung durch Kohlensäure entfärbt und liefert, verdunstet, ein farbloses *Baryumsalz*,  $(C_{15}H_{21}O_5)_2Ba \cdot H_2O$ , als amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver. Die Säure ist also einbasisch (während Photosantonsäure zweibasisch ist). Sie giebt keinen Aether. Jodwasserstoffsäure erzeugt daraus eine fast schwarze, harzige Substanz, welche im Wasserdampfstrom ein gefärbtes Oel liefert (Photosantonsäure liefert bei gleicher Behandlung Pyrophotosantonsäure). Die schon von Villavecchia<sup>3)</sup> aufgefundenene *Monacetylverbindung*  $C_{17}H_{23}O_5$  wird auch durch Erhitzen von Isophotosantonsäure mit Essigsäure und Natriumacetat in durchsichtigen Nadeln erhalten; sie schmilzt bei  $183^\circ$ , ist rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +59^\circ$  bei einer Lösung von 0,4656 g in 50 ccm Alkohol von  $17^\circ$ ) und löst sich in Alkalien unter Spaltung. Sie ist in Alkohol und

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2260. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 622. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1735.

Aether weit weniger löslich als Isophotosantonensäure. Die *Diacetylverbindung* entsteht auch in geringer Menge aus dem Monoderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 163 bis 166°, löst sich sehr wenig in Alkohol, noch weniger in Aether und geht beim Erhitzen mit Alkohol in die Monoverbindung über unter gleichzeitiger Bildung von Essigäther. In der daran gefügten theoretischen Betrachtung werden nachstehende Formeln aufgestellt:





L. Gresly<sup>1)</sup> berichtete, aus Veranlassung einer Publication von K. Elbs<sup>2)</sup> über einige, bereits 1881 bis 1883 angestellte Versuche zur *Reduction* der von F. Meier<sup>3)</sup> dargestellten *Homologen* der *o-Benzoylbenzoësäure*. Dieselben werden durch Zink und Salzsäure in Homologe des Benhydrylbenzoësäureanhydrids (Phenylphthalids), durch Zinkstaub und Ammoniak in Homologe der Benzylbenzoësäure verwandelt, während Natriumamalgam nur sehr langsam einwirkt, Jodwasserstoffsäure und Phosphor aber verkohlend wirken. Aus *p-Toluyl-o-benzoësäure* (*p-Toluol-phthaloylsäure*),  $C_6H_4(COC_6H_4CH_3)_{[1]}(COOH)_{[2]}$ , welche nach Friedel und Crafts dargestellt war, wurde derart einerseits *p-Tolylphthalid*,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_4-CH_3)-O-CO-]$ , erhalten, welches in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 129° krystallisirt, sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in heißem, nicht in Ammoniak, langsam in warmer Kalilauge löst, andererseits *p-Methyl-o-benzylbenzoësäure*,  $CH_3-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CO_2H$ . Bei Darstellung dieser letzteren (mit Zinkstaub und Ammoniak) entsteht ebenfalls Tolylphthalid als Zwischenproduct, und da dieses in Wasser unlöslich ist, so darf das Ammoniak nicht zu verdünnt angewendet werden. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 133,5 bis 134°, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, kaum in Wasser. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadelchen, das *Baryumsalz* leicht lösliche, wasserfreie Blättchen. — *m-Xylolphthaloylsäure* liefert ebenso (in alkoholischer Lösung) *m-Xylolphthalid*,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]})-O-CO-]$ , bei 83,5 bis 84° schmelzende Nadeln, die sich in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen lösen, und *m-Dimethyl-o-benzylbenzoësäure*,  $(CH_3)_2-C_6H_3-CH_2-C_6H_4-CO_2H$ . Diese krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 157 bis 158°. Das *Ammoniumsalz*, seidenglänzende Blättchen, ist in Wasser leicht, das *Baryumsalz* nur wenig löslich; letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen mit 1 Mol. Wasser. *Mesitylphthalid*,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_2(CH_3)_3)-O-CO-]$ , aus *Mesitylen-*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 234, 234. — <sup>2)</sup> Dieser JB.: Chinone (weiter unten). —

<sup>3)</sup> JB. f. 1882, 980.

aber letztere Säure mit *rauchender* Schwefelsäure erhitzt, so entsteht *Dimethylanthrachinoncarbonsäure*,  $C_{14}H_8O_2(CH_3)_2COOH$ , Nadelchen vom Schmelzpunkt 239 bis 240°, die sich selbst in warmem Alkohol und Benzol schwer lösen. — Benzylbenzoësäure giebt, mit Schwefelsäure erwärmt, gleichfalls Anthrachinon und ebenso verhalten sich ihre Homologen.

C. Gräbe und Ph. Guye<sup>1)</sup> geben zur Darstellung von *Diphtalyl* folgende Vorschrift. 4 Thle. *Phtalid*, 7 bis 8 Thle. *Phtalsäureanhydrid* und 2 Thle. geschmolzenes und gepulvertes essigsaures Natron werden 10 Stunden lang in einem Kölbchen auf 260 bis 265° erhitzt, die erkaltete Masse zuerst mit heissem Wasser, dann mit heissem Alkohol ausgezogen (welcher Phtalid und ein zweites in geringer Menge gebildetes Condensationsproduct löst), das in bräunlichgelben Nadeln zurückbleibende Diphtalyl aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist 55 Proc. der theoretischen. *Thiophtalsäureanhydrid* condensirt sich mit Phtalid viel leichter als Phtalsäureanhydrid; schon bei 100° tritt Schwefelwasserstoff auf und bei 216 bis 218° (bei welcher Temperatur Phtalsäureanhydrid noch nicht auf Phtalid reagirt) wird reichlich Diphtalyl erhalten. Dies spricht dafür, dafs die Bildung des Schwefelwasserstoffs eine directe ist und dem Thiophtalsäureanhydrid die Formel  $C_6H_4=(-CO-O-CS-)$  zukommt:  $C_6H_4=(-CO-O-CS-)+C_6H_4=(-CO-O-CH_2)=C_6H_4=[-CO-O-\overset{\boxed{\phantom{C}}}{C}][-\overset{\boxed{\phantom{C}}}{C}-O-CO-]=C_6H_4+H_2S$ . Als Darstellungsmethode eignet sich diese Reaction indessen nicht. Zur Gewinnung von *Mononitrodiphtalyl*,  $C_{16}H_7(NO_2)O_4$ , werden 2 Thle. Nitrophtalid<sup>2)</sup> mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat sieben bis acht Stunden lang auf 230° erwärmt, die Masse mit Wasser und mit Alkohol extrahirt, welcher jedoch etwas Nitrodiphtalyl löst. Dieses ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als Diphtalyl, aus warmem Eisessig krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die bei 240° dunkler werden und bei 270° schmelzen. Es vereinigt sich mit 2 At. Brom zu einer aus Alkohol krystallisirbaren, gegen 210° sich zersetzenden Verbindung. Wie vermittelt substituirten Phtalids,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 241. — <sup>2)</sup> Hönig, JB. f. 1885, 1491.

so lassen sich substituirte Diphtalyle auch mittelst substituierter Phtalsäure darstellen. *Oxydiphtalyl*,  $C_{16}H_7(OH)O_4$ , wurde wie Diphtalyl mittelst  $\beta$ -Oxyphthalsäure gewonnen. Es krystallisirt aus Eisessig in röthlichbraunen Nadelchen, welche bei  $374^\circ$  ohne zu schmelzen sich zu zersetzen anfangen. *Tetrachlordiphtalyl*,  $C_{16}H_4Cl_4O_4$ , konnte nur aus Tetrachlorphtalid (2 Thle.) und Phtalsäureanhydrid (1 Thl.) (am besten ohne Natriumacetat) erhalten werden, nicht aber mittelst Tetrachlorphthalsäure. Man erhält das Gemenge vier Stunden in schwachem Sieden, zieht mit heißem Eisessig aus, löst den Rückstand in siedendem Phenol und setzt verdünnten Alkohol zu, wodurch die Verbindung als bräunliches Pulver gefällt wird. Der von Gräbe und Schmalzigang<sup>1)</sup> aus Diphtalylactonsäure durch Ammoniak erhaltene Körper  $C_{16}H_9NO_3$ , welcher als Diphtalyl angesehen werden kann, in welchem 1 At. O durch NH ersetzt ist, und demgemäß *Diphtalylimid* (*Diphtalimid*) genannt wird, kann ebenfalls durch Condensation erhalten werden und zwar auf drei Arten: 1. Aus Phtalsäureanhydrid und *Phtalimidin* durch sieben- bis achtstündiges Erhitzen mit Natriumacetat auf  $220$  bis  $230^\circ$ :  $C_8H_4O_3 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$ . Hierbei tritt als Nebenproduct Diphtalyl auf. 2. Reiner durch eben solches Erwärmen von *Phtalimid* (2,5 g) mit Phtalimidin (2,2 g) und Natriumacetat (1,5 g):  $C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + NH_3$ . Das Product wird mit heißem Wasser und kochendem Alkohol extrahirt, sodann aus siedendem Eisessig krystallisirt. 3. Aus *Phtalid* und Phtalimid durch mehrstündiges gelindes Sieden:  $C_8H_6O_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$ . Das Diphtalimid bildet gelbliche Nadeln (die Farbe rührt wohl von einer Verunreinigung her, liefs sich jedoch nicht entfernen), die erst oberhalb  $374^\circ$  schmelzen; es löst sich leicht in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung als thonerdeähnlicher Niederschlag gefällt. Seine Constitutionsformel hängt von der Lösung der Frage ab, ob dem Phtalimid die Formel  $C_6H_4=[-CO-NH-CO-]$  oder  $C_6H_4=[C(NH)-O-CO-]$  zukommt.

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1647.

J. Messinger<sup>1)</sup> behandelte eine alkalische Lösung von *Benzylidencollidindicarbonsäure*<sup>2)</sup>,  $C_5N(CH_3)_2(CH=CH-C_6H_5)(COOH)_2$ , mit unterchloriger Säure, welche nach Lauch<sup>3)</sup> aus Chlorkalklösung und Borsäure bereitet wurde, und erhielt hierbei einen mikrokrySTALLINISCHEN Körper, der durch verdünnte Salzsäure in eine krySTALLINISCHE Substanz  $C_{17}H_{13}NO_4 \cdot 2H_2O$  übergeführt wurde. Er betrachtet den ersteren Körper als ein in der Seitenkette hydroxyliertes Pyridinderivat<sup>4)</sup>.

W. Kues und C. Paal<sup>5)</sup> haben das bei der Darstellung der  $\beta$ -Benzoylisobernsteinsäure<sup>6)</sup> sich bildende krySTALLINISCHE Nebenproduct als einen Diketonsäureäther, den sog. *Diphenacylmalonsäureäther*<sup>7)</sup>,  $(C_6H_5-CO-CH_2-)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ , erkannt und erklären dessen Bildung durch eine theilweise Umsetzung des Natriummalonsäureäthers in Dinatriummalonsäureäther und Malonsäureäther und Einwirkung von 2 Mol. Bromacetophenon auf ersteren. Das rohe, von einem Oele durchtränkte Nebenproduct wird zur Entfernung des Oeles mit Alkohol behandelt, dann in heissem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin in grossen Krystallen abgeschieden, welche man nochmals aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Der Aether — grosse, wasserhelle, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 119° — ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Er destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Phenylhydrazin reagirt darauf erst in der Wärme und ohne Bildung eines krySTALLISIRTEN Productes. Hydroxylamin sowie wässrige Alkalien sind ohne Einwirkung. Werden heisse alkoholische Lösungen des Aethers und von Kalihydrat vermischt, so scheidet sich sofort das *Kaliumsalz* der *Diphenacylmalonsäure* in Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Ansäuern der Lösung und Ausziehen mit Aether wird die Diphenacylmalonsäure als bald krySTALLINISCH ERSTARRENDES Oel erhalten. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht lös-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 196. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1352. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 581. —

<sup>4)</sup> Vgl. Erlenmeyer und Rosenhek, daselbst 990. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 3144. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, 1546. — <sup>7)</sup> Städel giebt der Gruppe  $C_6H_5COCH_2$  den Namen „Phenacyl“ (JB. f. 1883, 982).

lich, schwer in Wasser, nicht in Benzol und Ligroin. Aus Eisessig krystallisirt sie beim Verdunsten in fast farblosen, grossen Prismen. Sie schmilzt bei  $134^{\circ}$  unter Zerfall in Kohlensäure und Diphenacylessigsäure. Das *Silbersalz* ist ein weisser, in heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung von *Diphenacylessigsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{CH}-\text{COOH}$ , wird Diphenacylmalonsäure so lange geschmolzen, als noch Kohlensäure entweicht, die glasartig erstarrende Masse in siedendem Benzol gelöst und mit etwas heissem Ligroin versetzt. So wird sie in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $132$  bis  $133^{\circ}$  erhalten, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol leicht lösen. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Na}$ , krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln. Es wird, ebenso wie das Kaliumsalz, aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Alkali in öligen Tröpfchen gefällt, die sich bald in feine Nadeln verwandeln. Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich Diphenacylessigsäure zu einem Körper  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$  ( $= \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ ), welcher aus absolutem Alkohol in weissen, kugelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt  $164$  bis  $166^{\circ}$  krystallisirt. Bezüglich seiner (wahrscheinlichen) Constitutionsformel vergl. die Abhandlung.

A. Vesterberg<sup>1)</sup> machte eine weitere<sup>2)</sup> Mittheilung über die *Pimarsäuren*, insbesondere über die *Dextropimarsäure*, von welcher man etwa  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Proc. des Harzes gewinnt. Dieselbe ist auch in heissem Petroleumäther ziemlich schwer löslich. Charakteristisch für sie ist, daß ihre ätherische Lösung beim Schütteln mit einem Tropfen Ammoniak feine Nadeln des Ammoniumsalzes abscheidet. Die durch freiwilliges Verdunsten einer ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle der Säure gehören nach W. C. Brögger wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an.  $a : b : c = 0,70564 : 1 : 1,89365$ . Beobachtete Formen:  $c = 0P$  (001);  $a = \infty \bar{P} \infty$  (100);  $m = \infty P \cdot$  (110);  $d = \check{P} \infty$  (011);  $x = \bar{P} \infty$  (101). Winkel  $m : a = 35^{\circ} 12,5'$ ;  $d : d = 55^{\circ} 42'$ . Die

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2167. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1563.

Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und linealartig ausgezogen nach der  $a$ -Axe. Ebene der optischen Axen parallel  $a$ , die spitze Bisectrix parallel der  $c$ -Axe. Axenwinkel in Luft  $2E = 76^\circ 48'$  (Li);  $76^\circ 36'$  (Tl). Dispersion also sehr klein; positiv. Das *Kaliumsalz*,  $C_{20}H_{29}O_2K$ , scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in äußerst feinen, biegsamen Nadeln aus, wodurch die ganze Masse seifenartig wird. Das *Natriumsalz*,  $C_{20}H_{29}O_2Na$ , krystallisirt aus 80 procentigem Weingeist in feinen Nadeln, die  $5H_2O$  enthalten. Denselben Wassergehalt besitzen wahrscheinlich die aus Wasser erhaltenen perlgänzenden Blättchen. Die Lösung wird durch Natronlauge, sowie Chlornatrium gefällt und durch viel Wasser zersetzt, ähnelt also der Seife. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus einer, unter Alkoholzusatz hergestellten Lösung der Säure in heißem wässerigem Ammoniak beim Erkalten in langen, feinen Nadeln aus. Es ist sehr unbeständig, verliert an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Das *Silbersalz* fällt aus einer 2procentigen Lösung des Natriumsalzes in 70procentigem Weingeist durch eine gleiche Lösung von Silbernitrat als voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich bald in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl verwandelt. Die folgenden Salze werden analog dem Silbersalz mittelst der entsprechenden Acetate dargestellt. Das *Baryumsalz*,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba \cdot 9H_2O$ , zeigt feine, biegsame Nadeln, ebenso das *Calciumsalz*,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca \cdot H_2O$ . Das *Bleisalz*,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ , bildet kleine Nadeln<sup>1)</sup>. Die Alkalisalze lösen sich leicht in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem, die übrigen Salze lösen sich in Wasser nicht, in Alkohol wenig oder gar nicht. In Aether sind alle so gut wie unlöslich. Der *Aethyläther*,  $C_{20}H_{29}O_2(C_2H_5)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, flachen Prismen vom Schmelzpunkt  $52^\circ$ <sup>1)</sup>. Er wird durch eintägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  nicht verändert, auch nicht durch einige Minuten währendes Kochen mit alkoholischem Kali. Der wie der Aethyläther gewonnene *Methyläther*,  $C_{20}H_{29}O_2(CH_3)$ , gleicht jenem und

<sup>1)</sup> Hiernach ist die frühere Angabe zu berichtigen.

schmilzt bei 69°. Das *Chlorid*,  $C_{20}H_{29}OCl$ , wird durch Zusatz von Phosphorchlorid (1 Mol.) zu der in Schwefelkohlenstoff gelösten Säure, Abdestilliren des letzteren nach vollendeter Gasentwicklung, Abkühlen des Rückstandes und Abpressen des Auskrystallisirten als eine, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse gewonnen, die bei 64 bis 66° schmilzt und in den üblichen Medien sehr leicht löslich ist. Die *Dextropimarsäure* kann im Vacuum fast unverändert destillirt werden. Verdünnte Mineralsäuren wirken in alkoholischer Lösung nicht merklich auf sie ein, dagegen wird sie durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff ohne Kühlung (beim Abkühlen scheidet sich viel unveränderte Säure aus) in eine *isomere* Modification (*Sylvinsäure*?) übergeführt, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, unscharf (bei 135 bis 150°) schmilzt und ein amorphes Natriumsalz, ein krystallisirbares Ammonium- und Bleisalz giebt. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam nimmt Dextropimarsäure (in alkoholischer Lösung) keinen Wasserstoff auf, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) und amorphem Phosphor wurde sie in ein *Kolofendihydrür*,  $C_{20}H_{34}$ , verwandelt. Dasselbe ist zähflüssig, erstarrt nicht bei Abkühlung, destillirt grösstenteils bei 320 bis 330° (uncorr.) und wird von kochender Salpetersäure (1,45) kaum angegriffen <sup>1)</sup>.

Nach L. Gresly <sup>2)</sup> reagirt *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf *Phtalide* ebenso wie auf Phtalsäureanhydrid. Wie hierbei aus letzterer o-Benzoylbenzoësäure entsteht, so aus *Phenylphtalid* (Benzhydrylbenzoësäureanhydrid),  $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)-O-CO-]$ , *Triphenylmethancarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)_2-COOH]$ , welche identisch ist mit der von Baeyer <sup>3)</sup> aus Phtalophenon erhaltenen (Schmelzpunkt 155 bis 157°). Ebenso wird aus p-Tolylphtalid *p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure*,  $C_6H_4=[-CH(C_6H_5, C_6H_4-CH_3)-COOH]$ , erhalten, welche bei 154 bis 155° schmelzende Nadeln bildet. Ihr *Baryumsalz*,  $[(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba]_2 \cdot 5 H_2O$  (aus Alkohol), ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

<sup>1)</sup> Vgl. Liebermann, JB. f. 1884, 1451; Haller, JB. f. 1885, 1562. —

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 241. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 537 f.



## Sulfosäuren der Fettreihe.

Die Abhandlung von A. Monari<sup>1)</sup>, die Darstellung neuer *Sulfosäuren* durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf gechlorte und gebromte Derivate von *Kohlenwasserstoffen der Fettreihe* betreffend, ist auch in ein anderes Journal<sup>2)</sup> übergegangen.

H. Bassett<sup>3)</sup> hat eine neue Methode zur Darstellung von *Trichlormethylsulfochlorid* mitgeteilt. 100 g feingepulvertes chlorsaures Kali werden in einer Flasche mit einer Mischung von 200 ccm roher Salzsäure und 400 ccm Wasser übergossen, 50 ccm *Schwefelkohlenstoff* zugefügt und die Flasche im Freien in das Licht gestellt. Die Reaction beginnt nach einiger Zeit von selbst, die Flüssigkeit färbt sich gelb und es steigen Gasblasen vom Schwefelkohlenstoff auf. Wird die Reaction zu heftig, so muß gekühlt werden. Ist das chlorsaure Kali ganz in der gelben Flüssigkeit gelöst, der Schwefelkohlenstoff vollständig in ein weißes Pulver, das Trichlormethansulfonchlorid, umgewandelt, so ist die Reaction beendet, was 3 bis 14 Tage in Anspruch nimmt. Das *Trichlormethansulfochlorid* wird von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist rein weiß, es hinterläßt beim Sublimiren fast keinen Rückstand.

A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie<sup>4)</sup> haben die Einwirkung von Salpetersäure auf die *Methyl-* und *Aethylamide* der *Aethylsulfosäure* studirt. Dieselben wurden dargestellt durch Oxydation von *Aethyldisulfid* mit Salpetersäure von 50 Proc. unter anfänglicher Abkühlung, Umwandlung in das Chlorid und Behandlung desselben in ätherischer Lösung mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von *Methyl-* resp. *Aethylamin* unter starker Abkühlung. Nach 24stündiger Einwirkung wird schnell filtrirt und mit Aether extrahirt. Sämmtliche vier Amide sind farblose Flüssigkeiten von schwachem Geruch, die selbst in einer Kälte-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1564 ff. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — <sup>3)</sup> Chem. News 54, 79. — <sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 274.

mischung nicht fest werden. *Aethylsulfonmethyramid*,  $C_2H_5-SO_2-N(CH_3)H$ , siedet bei  $276^\circ C$ . und hat bei  $15^\circ C$ . das spec. Gewicht 1,216. *Aethylsulfondimethyramid*,  $C_2H_5-SO_2-N(CH_3)_2$ , siedet bei  $240^\circ C$ . und hat das spec. Gewicht 1,146 bei  $15^\circ C$ . *Aethylsulfonäthylamid*,  $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)H$ , siedet bei  $272$  bis  $273^\circ C$ . und hat ein spec. Gewicht von 1,154 bei  $15^\circ C$ . *Aethylsulfondiäthylamid*,  $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)_2$ , siedet bei  $254^\circ C$ . und hat bei  $15^\circ C$ . ein spec. Gewicht von 1,08. Die Oxydation dieser Amide wurde derart vollzogen, daß sie in das fünffache Gewicht an Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 eingetropft, und die Lösung in das fünffache Volum Wasser gegossen wurde. Die Salpetersäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Aether extrahirt. Aethylsulfonmethyramid ergab auf diese Weise *Aethylsulfonmethylnitramid*,  $C_2H_5-SO_2-N(CH_3)NO_2$ , eine farblose, bei  $11^\circ C$ . fest werdende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt, in kaltem Wasser sich schwer, in heißem Wasser leichter löst, mit Wasserdämpfen ohne merkliche Zersetzung destillirbar ist. Die Oxydation von Aethylsulfondimethyramid ergab eine relativ große Menge von *Mononitrodimethylamin*. Aethylsulfonäthylamid und Aethylsulfondiäthylamid ergaben beide bei der Oxydation mit Salpetersäure *Aethylsulfonäthylnitramid*,  $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)NO_2$ , welches bei  $15$  bis  $16^\circ C$ . fest wird, bei  $19$  bis  $20^\circ C$ . schmilzt, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter löslich ist, und ohne bemerkenswerthe Zersetzung mit Wasserdämpfen destillirt werden kann. Demnach verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf die Methyl- und Aethylamide der Aethylsulfonsäure ganz analog wie bei den correspondirenden Verbindungen der *Phenylsulfosäure*, welche von T. van Romburgh<sup>1)</sup> schon früher studirt worden sind.

R. Andreasch<sup>2)</sup> beschrieb *Monochloressigsulfosäure* und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Zur Darstellung der Chloressigsulfosäure wurde Chloressigsäure (25 g) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure am Rückflusskühler anfangs im Wasserbade, später im Paraffinbade auf  $140$  bis  $150^\circ C$ .

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1326. — <sup>2)</sup> Monatsb. Chem. 7, 166 ff.

erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Das Product wurde in Wasser gegossen, die Salzsäure durch Eindampfen verjagt, und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen scheidet sich das *monochloressigsulfosaure Baryum* als blendend weißes, krystallinisches Pulver oder in lockeren Krusten ab. Dasselbe wird mit Schwefelsäure zerlegt und so die freie *Monochloressigsulfosäure*,  $\text{CHCl}(-\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH})$ , erhalten. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer hygroskopischen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse. Das *Kaliumsalz*,  $[\text{CHCl}(-\text{SO}_3\text{K}, -\text{COOK})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ist durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Das *Ammoniumsalz*,  $\text{CHCl}(-\text{SO}_3\text{NH}_4, -\text{COONH}_4)$ , bildet farblose, zarte Nadeln. Das *Bleisalz* krystallisirt in wawellitförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen. Das *Silbersalz*,  $[\text{CHCl}(-\text{SO}_3\text{Ag}, -\text{COOAg})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Neutralisiren der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten, bildet kleine prismatische Krystalle, die sich in der Wärme zersetzen. Chloressigsulfonsäure wird neben *Carbamidessigsulfosäure* auch bei der Oxydation von *Sulphydantoin* mit Kaliumchlorat und Salzsäure gebildet. Versuche, das Chlor in der Chloressigsulfonsäure durch den Ammoniakrest zu ersetzen, um zu einer *Monoamidoessigsulfosäure* zu gelangen, führten nicht zum Ziele. Beim Erhitzen von *essigsulfosaurem Baryum* mit *Brom* und Wasser im Rohre auf 120 bis 130°C. entsteht das *Baryumsalz* der *Dibrommethansulfosäure*,  $(\text{CHBr}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , welches in dünnen, fettglänzenden Blättchen krystallisirt, in Alkohol sich leicht löst. Dagegen geht *p-propionsulfonsaures Baryum* mit Brom bei 120 bis 130°C. in das *saure Salz* über, welches flache Prismen bildet. *Monochlorbrommethansulfonsäure*,  $\text{CH}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{SO}_3\text{H}$ , wird als *Baryumsalz* (glasglänzende, dünne, in kaltem Wasser leicht lösliche Tafeln) beim Erhitzen von Chloressigsulfonsaurem Baryt mit Brom im geschlossenen Rohre erhalten. Als Nebenproduct bei der Darstellung von Chloressigsulfonsäure wird *Monochlor-methandisulfonsäure*,  $\text{CHCl}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , gewonnen. Dieselbe bildet einen farblosen Syrup, der im Vacuum zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dünnen, langen, seideglänzenden Nadeln; es wird in salzsaurer Lösung durch

Natriumamalgam zu *methandisulfosaurem Baryum* reducirt. Das *Silbersalz*,  $\text{CHCl}(\text{SO}_3\text{Ag})_2$ , durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten, bildet blumenkohlartige, aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Aggregate.

J. W. James<sup>1)</sup> setzte Seine Untersuchung über *Taurinderivate*<sup>2)</sup> fort, hauptsächlich um die Constitution des *Trimethyltaurins* aufzuklären, um zu entscheiden, ob es als Methyläther des Dimethyltaurins oder als eine dem Betain analoge Verbindung aufzufassen sei. Beim Kochen mit Barytwasser wird Trimethyltaurin nach der Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$  in Trimethylamin und *Isäthionsäure* zersetzt. Cyanamid wirkt nicht auf *Trimethyltaurin* ein, dagegen wird es durch starke Jodwasserstoffsäure tiefgreifend zersetzt. Aus diesem Verhalten muß geschlossen werden, daß das Trimethyltaurin eine von dem Taurin und seinen Derivaten mit Mono- und Diaminen verschiedene Constitution besitzt, daß es vielmehr dem *Betain* analog zusammengesetzt ist, ihm also die Formel  $\text{C}_2\text{H}_4=(-\text{N}(\text{CH}_3)_3-, -\text{SO}_2-)=\text{O}$  zukommt. Derselbe berichtete ferner über die bei der Untersuchung der Einwirkung von *Ammoniak* auf  $\beta$ -*Monochloräthylsulfochlorid* erhaltenen Resultate. 30 g des Chlorids wurden in 300 g Aether gelöst und trockenes Ammoniakgas durchgeleitet. Das Product bestand aus einem Gemisch von Salmiak und *Aethansulfonimid*. Ersteres wurde durch Eindampfen der Lösung mit Silberoxyd entfernt. Das Aethansulfonimid (*Anhydrotaurin*),  $\text{C}_2\text{H}_4=(-\text{NH}-\text{SO}_2-)$ , ähnelt im Aussehen dem Gummi arabicum, schmilzt zwischen 45 und 50°, ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure wird es nicht in Taurin umgewandelt, auch beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Mit Salzsäure und Platinchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich aber in einer heißen, concentrirten, wässerigen Lösung des Aethansulfonimids auf. Die

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 348; Chem. Soc. J. 49, 486. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1567.

erhaltene *Quecksilberverbindung* scheidet sich als amorpher, weißer, mit Aggregaten halbfester Kügelchen durchsetzter Niederschlag aus. In vollkommen reinem Zustande konnte die Quecksilberverbindung nicht erhalten werden, sie blieb stets mit mehr oder weniger, wahrscheinlich nur mechanisch mit niedergerissener Muttersubstanz gemischt. Zweifellos ist in derselben der Wasserstoff der Imidgruppe durch Quecksilber ersetzt, nach der Gleichung  $2 \text{C}_2\text{H}_4(-\text{NH}-\text{SO}_2-)+\text{HgO}=[\text{C}_2\text{H}_4=(-\text{SO}_2-\overset{|}{\text{N}}-)]_2\text{Hg}+\text{H}_2\text{O}$ . Silberoxyd wird ebenfalls von der wässerigen Lösung des Aethansulfonimids gelöst und bildet eine analoge Verbindung. Das *Aethansulfonimid* correspondirt mit dem von Leymann<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Chloräthylsulfonchlorid und Anilin erhaltenen *Anhydrophenyltaurin*,  $\text{C}_2\text{H}_4=(-\overset{|}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5,-\text{SO}_2)$ , für welches James den Namen *Phenyläthansulfonimid* vorschlägt. Mit den beiden anderen, neben dem Anhydrophenyltaurin von Leymann erhaltenen Verbindungen ( $\text{ClC}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHC}_6\text{H}_5$  und  $\text{NHC}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) correspondirende Körper zu erhalten, gelang James nicht.

Th. Rosenthal<sup>2)</sup> beschrieb die Darstellung von  $\beta$ -Sulfopropionsäure und ihrer Salze. Er erhielt dieselbe durch Kochen einer mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösung von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Ammoniumsulfid. Mittels Aetzbaryt wurde die Säure in das *Baryumsalz* umgewandelt. Dasselbe ( $\text{C}_2\text{H}_4=[-\text{CO}_2,-\text{SO}_3-])\text{Ba}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in vierseitigen, farblosen Tafeln, ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Die freie *Säure*,  $\text{C}_2\text{H}_4=[-\text{COOH},-\text{SO}_3\text{H}]$ , aus dem Barytsalze durch quantitatives Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure zu großen, durchsichtigen Krystallen, ist in Wasser und ebenso in Alkohol sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_2\text{H}_4=[-\text{COOK},-\text{SO}_3\text{K}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. Das *saure Kaliumsalz*,  $\text{C}_2\text{H}_4=(-\text{COOH},-\text{SO}_3\text{K})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_2\text{H}_4=[-\text{COONa},-\text{SO}_3\text{Na}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ist undeutlich krystallinisch. Das

<sup>1)</sup> Ber. 1885, 869; in dem JB. f. 1885 aus Versehen nicht berücksichtigt (F.). — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 15.

*Ammoniumsalz*,  $C_2H_4=[-COONH_4, -SO_3NH_4].4H_2O$ , durch Neutralisieren der freien Säure mit Ammoniumcarbonat erhalten, bildet eine strahlig krystallinische, ziemlich hygroskopische Masse. Das *saure Ammoniumsalz*,  $C_2H_4=[-COOH, -SO_3NH_4]$ , krystallisirt in kurzen Prismen. Das *Strontiumsalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Sr.5H_2O$ , aus der freien Säure mit Strontiumcarbonat gewonnen, bildet derbe Prismen. Das *Calciumsalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Ca.H_2O$ , krystallisirt nicht so gut als das Strontium- und Baryumsalz. Das *Magnesiumsalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mg.4H_2O$ , krystallisirt in rosettenförmig vereinigten vierseitigen Prismen. Das *Zinksalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Zn.4H_2O$ , ist in Wasser äusserst leicht löslich und erstarrt im Vacuum nur zu einer krystallinischen Masse. Das *Mangansalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mn.4H_2O$ , bildet eine farblose krystallinische Masse, das *Bleisalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Pb$ , kleine, undeutliche, körnige Krystalle, das *Cadmiumsalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Cd.H_2O$ , zu Krusten vereinte kleine Prismen, das *Kupfersalz*,  $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Cu$ , kleine, grüne Nadeln. Das *Silbersalz*,  $(C_2H_4=[-COOAg, -SO_3Ag])_2.H_2O$ , zeigt in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr lichtbeständige, große Tafeln. Auch ein *saures Silbersalz* wurde erhalten. Von Salzen der  $\alpha$ -Sulfopropionsäure wurden dargestellt: das *Kaliumsalz*,  $CH_3-CH=[-COOK, -SO_3H].H_2O$ , zu Krusten vereinte körnige Krystalle; das *Ammoniumsalz*,  $CH_3-CH=[-COONH_4, -SO_3NH_4].H_2O$ , schöne, spiefsige Prismen; das *Cadmiumsalz*,  $(CH_3-CH=[-CO_2, -SO_3])Cd.2H_2O$ , kleine, undeutlich krystallinische, weisse Körner; das *Silbersalz*,  $CH_3-CH=[-COOAg, -SO_3Ag]$ , zu Rosetten vereinte kleine, nicht sehr lichtbeständige Nadeln.  $\beta$ -Sulfopropionsäure-Diäthyläther,  $C_2H_4=[-COOC_2H_5, -SO_3C_2H_5]$ , durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt, bildet ein wenig gefärbtes, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig lösliches Oel, das nicht unzersetzt destillirt. — Nascirender Wasserstoff reducirt  $\beta$ -Sulfopropionylchlorid zu  $\beta$ -Thiomilchsäure (Thiohydracrylsäure). Schliesslich wurde die Addition von Alkalidisulfiten an Acrylsäure, Acrolein und Allylalkohol untersucht und dabei sowohl die Acrylsäure, wie auch das Acrolein in  $\beta$ -Sulfopropionsäure umgewandelt.

H. Jaeckel<sup>1)</sup> verwandelte Thiophenmonosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in *Thiophendisulfosäure* und führte diese mittelst der Merz'schen Synthese in *Dicyanthiophen* und *Thiophendicarbonsäure* über. Zu dem Ende wurde thiophenmonosulfosaures Blei (80 g) unter Umrühren mit rauchender Schwefelsäure (100 g) gemischt und die Masse, sobald die Entwicklung von schwefliger Säure begann, in Wasser gegossen. Die wässrige Lösung, mit Bleicarbonat gekocht, ergab das Bleisalz, welches mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz umgesetzt wurde. *Thiophendisulfosaures Kalium*,  $C_4SH_2(SO_3K)_2 \cdot H_2O$ , ist äußerst leicht löslich in Wasser und krystallisirt in farblosen Prismen. *Thiophendisulfosaures Natrium*,  $C_4SH_2(SO_3Na)_2 \cdot 3H_2O$ , ebenfalls leicht löslich in Wasser, krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln. *Thiophendisulfosaures Baryum*,  $C_4SH_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ , aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Baryumchlorid erhalten, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser und krystallisirt in Blättchen oder derben Prismen. *Thiophendisulfosäure*,  $C_4SH_2(SO_3H)_2$ , durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, ist stark hygroskopisch, weshalb sie nicht in krystallisiertem Zustande gewonnen wurde; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, von intensiv saurem Geschmack und saurer Reaction. *Thiophendisulfosaures Kupfer*,  $C_4SH_2(SO_3)_2Cu \cdot 4H_2O$ , aus der freien Säure mittelst Kupfercarbonat, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Thiophendisulfosaures Silber*,  $C_4SH_2(SO_3Ag)_2$ , aus der freien Säure mittelst Silbercarbonat, ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln. *Thiophendisulfochlorid*,  $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$ , läßt sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid gewinnen; es krystallisirt in weißen, seidglänzenden, bei 77 bis 77,5° schmelzenden Nadeln. Durch Zerreiben mit festem Ammoniumcarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde es in das *Amid*,  $C_4SH_2(SO_2-NH_2)_2$ , übergeführt, welches in flachen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 211,5° krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. *Dicyanthiophen*,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 184 ff. und 1066.



$C_4SH_2(CN)_2$ , durch Destillation des Kaliumsalzes mit Cyankalium erhalten, zeigt weiße, geruchlose, bei 92 bis 92,5° schmelzende Krystalle. Dasselbe wird durch alkoholisches Kali zu *Thiophendicarbonsäure*,  $C_4SH_2(COOH)_2$ , verseift. Zur Trennung von der stets beigemengten *Thiophenmonosulfosäure* wird die rohe Säure im Luftbade auf 150° C. erhitzt, wobei die Monosäure fortsublimiert. Die Thiophendicarbonsäure bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem Wasser und Aether, schmilzt noch nicht bei 300° und sublimiert theilweise. *Thiophendicarbonsaures Silber*,  $C_4SH_2(COOAg)_2$ , durch Lösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhalten bildet weiße Flocken. Das *Baryumsalz*,  $C_4SH_2(CO_2)_2Ba \cdot H_2O$ , wurde nur undeutlich krystallinisch gewonnen, es ist schwer löslich in Wasser. Das *Calciumsalz*,  $C_4SH_2(CO_2)_2Ca \cdot 3H_2O$ , ähnelt dem Baryumsalz. Der *Dimethyläther*,  $C_4SH_2(COOCH_3)_2$ , aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt in bei 145 bis 145,5° schmelzenden monoklinen Prismen. Der *Diäthyläther*,  $C_4SH_2(COOC_2H_5)_2$ , bildet lange, bei 46 bis 47° schmelzende Nadeln. Das *Chlorid*,  $C_4SH_2(COCl)_2$  und das *Amid*,  $C_4SH_2(CONH_2)_2$ , ließen sich bis jetzt nicht in reinem Zustande gewinnen. Die Constitution der Thiophendicarbonsäure anlangend, scheinen die beiden Carboxyle in der Parastellung zu einander zu stehen. Folgendes Schema:  $COOH-C \equiv (=HC-HC=, -S-) \equiv C-COOH$ , würde demnach die Constitution der *Thiophendicarbonsäure* ausdrücken. Ob bei der Sulfurirung von Thiophensulfosäure auch vielleicht *zwei Isomere* entstehen, müssen weitere Versuche erst feststellen.

F. Muhlert<sup>1)</sup> stellte *Methylthiophensulfosäure* und Derivate dar. 10 g *Acetomethylthienon* wurden auf 100° erwärmt, dann 15 g rauchende Schwefelsäure zugegeben und weiter erhitzt, bis starker Geruch nach schwefliger Säure eintrat. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die gebildete Essigsäure abdestillirt und der Rückstand mit Bleicarbonat neutralisirt. Das *methylthiophensulfosaure Blei*,  $(C_4H_2S-CH_3-SO_3)_2Pb$ , liefs sich derart als ein in Wasser

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1620 ff.

sehr leicht lösliches Pulver erhalten. Die freie *Säure*, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet einen dicken, an der Luft sich roth färbenden Syrup, der auch in der Kälte nicht erstarrt. Das *Kaliumsalz* zeigt unscheinbare, weisse Warzen, das *Zinksalz* kleine, farblose Spiesse.  *$\alpha$ -Methylthiophensulfochlorid*, durch Verreiben des Kaliumsalzes (5 g) mit Phosphorchlorid (5 g) erhalten, ist ein noch nicht bei  $-10^{\circ}$  fest werdendes Oel. *Methylthiophensulfamid*, in bekannter Weise mit Ammoniumcarbonat gewonnen; bildet warzenförmige, zwischen  $78$  bis  $80^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

#### Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

J. Rosenberg<sup>1)</sup> stellte *Anhydride aromatischer Sulfosäuren* dar. *p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid*,  $(C_6H_3-Br_2-SO_2)_2O$ , wurde erhalten, indem Er geschmolzene Pyroschwefelsäure (6,5 ccm) in geschmolzenes Dibrombenzol (2 g) einfließen liess. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen, wobei sich das Anhydrid als weisser, amorpher Niederschlag abschied. Dasselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol selbst beim Kochen nur in geringer Menge. Durch siedendes Wasser wird es nur sehr schwach, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. *Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid*,  $C_6H_3(Br_2, SO_2Cl)$ , durch Einwirkung von Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf das Anhydrid erhalten, krystallisirt aus Aether in prachtvollen, bei  $71^{\circ}C$ . schmelzenden Tafeln. *Tribrombenzolsulfosäureanhydrid*,  $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O$ , wurde ganz in der gleichen Weise gewonnen wie das Dibrombenzolsulfosäureanhydrid, es bildet ebenfalls einen amorphen, weissen Niederschlag. Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel sind ganz dieselben wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid. *Tribrombenzolmono-*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 652.

*sulfochlorid*,  $C_6H_4(Br, SO_2Cl)$ , in ganz analoger Weise aus dem Anhydrid erhalten, schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei  $81^\circ C$ . Es erhellt hieraus, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfosäuren auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da dieselben so leicht in die correspondirenden Sulfochloride übergeführt werden, so bietet diese Reaction eine bequeme allgemeine Darstellungsmethode der *gebromten Sulfosäuren*. Die Anhydride sind mikrokrySTALLINISCH in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thio-phenreihe. Diejenigen der letzteren Gruppe sind etwas leichter löslich in Aether, Alkohol, Benzol, dagegen bedeutend schwieriger durch Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als in der Benzolreihe.

J. Wagner <sup>1)</sup> machte eine Mittheilung über die Bildung von *Sulfaminsäuren* der *aromatischen Reihe*. Bei Versuchen, *Pyridinsulfosäuren* mit Hülfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers bezw. des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer, bei  $155^\circ$  schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die Formel  $C_5H_5NSO_3$  führte. Durch Wasser und Alkohol wird er unter Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure resp. Aethylschwefelsäure leicht zersetzt. Der Körper wurde vorläufig als *Anhydropyridinschwefelsäure* bezeichnet. Er löst sich leicht in Anilin, aus der Lösung scheidet Aether *phenylsulfaminsaures Anilin* in krystallinischen, bei  $192^\circ$  schmelzenden Blättchen aus. Beim Kochen der Anilininlösung des phenylsulfaminsauren Anilins scheidet sich Anilinsulfat ab und aus dem Filtrat fällt Aether einen Körper von der Formel  $C_{18}H_{19}N_3S_2O_5$  aus, der wahrscheinlich *phenylamidosulfurylphenylsulfaminsaures Anilin* ist. Die alkoholische Lösung des phenylsulfaminsauren Anilins giebt mit Natriumäthylat einen Niederschlag, der sich als *phenylsulfaminsaures Natrium*,  $C_6H_5NH SO_3Na$ , erwies. Die Einwirkung anderer primärer und secundärer Amine sowie des Ammoniaks auf *Anhydropyridinschwefelsäure* verläuft in analoger Weise wie beim Anilin. Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe und ihre Salze entstehen auch bei der Einwirkung von *Chlorsulfonsäure*

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1157.

äther auf *aromatische Amine*. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

R. Otto<sup>1)</sup> berichtete über von H. Engelhardt angestellte Versuche, die etwaigen Gesetzmäßigkeiten bei Einwirkung von aromatischen *sulfinsauren Alkalisalzen* auf die gleichen *Salze dihalogensubstituierter Fettsäuren der aliphatischen Reihe* zu ermitteln. Läßt man *benzolsulfinsaures Natrium* (2 Mol.) auf *dichloressigsaures Natrium* (1 Mol.) in wässriger Lösung unter gewöhnlichem Drucke bei Wasserbadwärme reagiren, so bleibt das eine Molekül des ersteren Salzes außer Reaction; man erhält nach der Gleichung  $\text{CHCl}_2\text{--COONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Cl--SO}_2\text{--C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{CO}_2\text{HNa}$  *Methylenchlorphenylsulfon*. Ähnlich wirken *Dichloressigsäure* und *p-Toluolsulfinsäure* unter gleichen Bedingungen auf einander ein. Entgegen den Angaben von Michael und Palmer<sup>2)</sup> fand Otto, daß beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von *jodirtem Methylphenylsulfon* und *benzolsulfinsaurem Natrium* kein *Methylphenylsulfon* gebildet wird, daß sich aber *Jodmethylphenylsulfon*, übereinstimmend mit der Angabe jener Forscher, leicht und glatt durch Behandeln mit Natriumäthylat in *Methylphenylsulfon* verwandeln läßt. Bei der Einwirkung von *benzolsulfinsaurem Natrium* auf  *$\alpha$ -dichlorpropionsaures Natrium* in wässriger Lösung wurden stets gewisse Mengen des schon früher von R. Otto und H. Dammköhler<sup>3)</sup> dargestellten *Aethylendiphenylsulfons* erhalten. Da in der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure die Chloratome unzweifelhaft mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, in dem Aethylendiphenylsulfon dagegen jedes der beiden Kohlenstoffatome mit einem der beiden Phenylsulfonradikale vereinigt angenommen werden muß, so liegt hier ein interessanter Fall von molekularer Umlagerung vor, dem die Gleichung  $\text{CH}_3\text{--CCl}_2\text{--COOH} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{--SO}_2\text{Na} = 2 \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--C}_6\text{H}_5$  Ausdruck giebt. Die Versuche sollen von H. Engelhardt fortgesetzt werden.

R. Otto und A. Rössing<sup>4)</sup> studirten das Verhalten *aromatischer Sulfinsäureester* gegen *Oxydationsmittel* und ihre Um-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1835. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1332. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1314. —

<sup>4)</sup> Ber. 1886, 1224.

wandlung in *Sulfonsäureester*. *Benzolsulfinsäure-Aethyläther* (7,8 g) wurde in dem 20fachen Volum Eisessig gelöst und nach und nach unter Umschütteln mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat (4,8 g) in 25procentiger Essigsäure versetzt, die schwachrothe Flüssigkeit mit Alkohol entfärbt, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess ein schwach gelbgefärbtes Oel von schwach weinartigem Geruch, welches als *Benzolsulfosäure-Aethyläther* identificirt wurde. In gleicher Weise wurde *p-Toluolsulfinsäure-Aethyläther* durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *p-Toluolsulfosäure-Aethyläther* übergeführt. Danach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Ester aromatischer Sulfinsäuren, im Gegensatze zu den isomeren Sulfonen, sich auf dem Wege der Oxydation leicht und glatt in Sulfonsäureester umwandeln lassen. Dieselben<sup>1)</sup> untersuchten auch die Producte der *Verseifung* von *Thiosulfonsäureestern*. Sie wiesen nach, dass bei der Verseifung von *Thiobenzolsulfosäure-Phenyläther* (*Benzoldisulfoxyd*) mit Aetzkali resp. Barythydrat ausser geringen Mengen von *Thiophenol* nur *Phenyldisulfid* und benzolsulfinsaures Salz, aber kein benzolsulfonsaures Salz entstehen, und dass die Reaction sich gemäß der Gleichung  $3(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{S} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$  vollzieht. Wahrscheinlich verläuft der Process in zwei Phasen nach den Gleichungen I.  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{—SH}$ ; II.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{S} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ . *p-Thiotolylsulfosäure-Tolyläther* verhält sich bei der Verseifung der Benzolverbindung analog, er zerfällt in *p-Tolyldisulfid* und p-toluolsulfinsaures Salz nach der Gleichung  $3(\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—C}_7\text{H}_7)\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 + (\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}_2$ . Sulfonsaures Salz entstand auch hier nicht. *Thiobenzolsulfosäure-Aethyläther* (*Aethylphenyldisulfoxyd*) gab bei der Verseifung *Aethyldisulfid* und benzolsulfinsaures Salz. Die Bildung von sulfonsaurem Salz war auch hier nicht nachzuweisen. *p-Thiotolylsulfosäure-Aethyläther* (*Aethyltolyldisulfoxyd*) würde analog zu Aethyldisulfid und toluolsulfinsaures Salz verseift. Toluolsulfonsaures Salz war nicht nachzuweisen. Hier-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1285.

nach darf man wohl annehmen, daß bei der Verseifung die Ester von Thiosulfonsäuren primär nur in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt werden, und daß die letzteren in geringem Grade eine weitere secundäre Zersetzung zu Sulfinsäuren und Mercaptanen erfahren. Diese Verseifung findet nur in Gegenwart von alkalischen Basen statt, Wasser allein verseift die Thioester nicht.

R. Otto <sup>1)</sup> berichtete über *Benzol-* und *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther*. Der erstere  $C_6H_5-SO_2-OC_6H_5$  entsteht bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf *Benzolsulfochlorid* in Benzollösung. Der Ester scheidet sich aus Alkohol in fettglänzenden Krystallen aus, die nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören [Axenverhältniß:  $a:b:c = 0,6847:1:0,8576$ ; Combination  $a(100) \propto \bar{P} \infty$ ,  $b(010) \propto \check{P} \infty$ ,  $p(110) \propto P$ ,  $q(011) \check{P} \infty$ ; Spaltbarkeit nach  $a(100)$ , optische Axenebene  $a(100)$ ]. Der Schmelzpunkt liegt bei 34 bis 35°. *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther*,  $C_7H_7-SO_2-OC_6H_5$ , in analoger Weise dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisirt in weißen, stark glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln, welche nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören. [Axenverhältniß:  $a:b:c = 0,2894:1:0,4759$ ; beobachtete Formen:  $a(100) \propto P \infty$ ,  $b(010) \propto P \infty$ ,  $p(110) \propto P$ ,  $q(001) P \infty$ ; optische Axenebene  $a(100) \propto \bar{P} \infty$ ]. Die Krystallform des *p-toluolsulfosauren Kaliums* ist nach Köbig rhombisch, das Axenverhältniß:  $a:b:c = 0,8639:1:3,2372$ ; beobachtete Formen  $p(110) \propto P$ ,  $c(001) 0 P$ ,  $q(011) \check{P} \infty$ ; Spaltbarkeit nach  $c(001)$  vollkommen, nach  $q(011)$  und  $a(100)$  deutlich; optische Axenebene  $a(100)$ . Das *Chloranhydrid* der *p-Toluolsulfosäure* zeigt nach Messungen von Köbig asymmetrische Krystallform. Axenverhältniß:  $a:b:c = 0,7682:1:1,139$ ; beobachtete Winkel:  $\alpha = 97^\circ 24'$ ,  $\beta = 117^\circ 6'$ ,  $\gamma = 84^\circ 28'$ ; beobachtete Formen:  $b(010) \propto \check{P} \infty$ ,  $a(100) \propto P \infty$ ,  $c(001) 0 P$ ,  $p(110) \propto P_1$ ,  $r(0\bar{1}1) {}^1\check{P}_1 \infty$ .

J. L. H. Abrahall <sup>2)</sup> stellte *Phenylsulfosäureanhydrid* dar durch 20 stündiges Erhitzen eines Gemisches von Phenylsulfochlorid

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1892. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 692.

mit phenylsulfonsaurem Silber in geringem Ueberschusse auf 160 bis 180° und Extraction des Products mit Chloroform. Das Phenylsulfonsäureanhydrid,  $(C_6H_5SO_2)_2O$ , bildet prismatische Krystalle, es ist äusserst zerfließlich, nimmt an der Luft schnell Wasser auf, schmilzt bei 54°, zersetzt sich beim Erhitzen grösstentheils und verbindet sich sofort mit Wasser, langsam mit Aether. Mit Phenol bildet es eine zähe Flüssigkeit, welche noch näher untersucht wird.

C. Willgerodt und P. Mohr<sup>1)</sup> erhielten o-p-Dinitrobenzolsulfosäure durch Oxydation von  $\alpha$ -Dinitrophenyldisulfid mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure. Die Versuche, die Oxydation durch Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Wasserstoff-superoxyd zu bewirken, blieben resultatlos. Die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure,  $C_6H_3(NO_2)_2SO_3H$ , zerfließt an der Luft, im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt sie zu hellgelben, durchsichtigen Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, sie schmilzt bei 106 bis 108° und verliert über 130° das Krystallwasser. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Beim Kochen mit Anilin geht sie in Dinitrophenylanilin über, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre entsteht Dinitroanilin, Kaliumsulfhydrat führt die Säure in Dinitrophenylmercaptan und Dinitrophenyldisulfid zurück. Das Kaliumsalz,  $C_6H_3(NO_2)_2SO_3K$ , krystallisirt in wasserfreien, hellgelben, durchsichtigen Platten, das Natriumsalz,  $(+ H_2O)$ , ist wie das Kaliumsalz in Wasser leicht löslich. Das Ammoniumsalz bildet hellgelbe, seidenglänzende Blättchen. Das Baryumsalz,  $(+ H_2O)$ , wird in hellgelben, durchsichtigen Tafeln, das Calciumsalz,  $(+ 2 H_2O)$ , in grossen, gelben, durchsichtigen Prismen erhalten. Das Zinksalz,  $(+ 6 H_2O)$ , bildet hellgelbe Blättchen, das Bleisalz,  $(+ 3 H_2O)$ , durchsichtige, hellgelbe Tafeln. Das Sulfochlorid,  $C_6H_3(NO_2)_2SO_2Cl$ , wird aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorchlorid in wasserhellen, säulenförmigen, bei 102° schmelzenden Krystallen gewonnen. Das Sulfamid,  $C_6H_3(NO_2)_2SO_2NH_2$ , durch Einleiten von trockenem

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 113.



Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids entstanden, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 154° C. schmelzenden Nadeln.

C. Loring Jackson und J. F. Wing<sup>1)</sup> veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von *Benzoltrisulfosäure*. *Benzol-m-disulfosaures Kalium* (5 Thle.) wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure (6 Thln.) in einer Porcellanschale erhitzt. Mehr als 35 g des Salzes dürfen nicht auf einmal angewandt werden. Das Salz löst sich unter Aufbrausen in der Säure, dann verflüchtigt sich die Schwefelsäure. Wird die Masse teigartig und beginnt aufzuschwellen, ist die Reaction beendet. Das Product wird in Wasser gelöst, das Baryumsalz dargestellt und dieses in das Kaliumsalz verwandelt. Diese Bildung der Benzoltrisulfosäure ist der Gegenwart von saurem Kaliumsulfat zuzuschreiben. Auch Gegenwart von Aluminiumsulfat bewirkt Bildung des Trisulfonats. Das *Chlorid* der *Benzoltrisulfosäure* schmilzt bei 184°, das *Amid* bei 306°. Erhitzt man *benzoltrisulfosaures Kalium* mit 3 Mol. Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein *Nitril*, welches bei der Verseifung *Trimesinsäure* liefert. Wenn bei diesem Proceß keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die *Benzoltrisulfosäure* demnach die symmetrische Constitution (1, 3, 5).

E. Serrant<sup>2)</sup> machte weitere<sup>3)</sup> Mittheilungen über die *antiseptischen* Eigenschaften der *o-Phenolsulfosäure* (Aseptol),  $C_6H_4(OH)SO_3-OH$ , welche er jetzt *Sozolsäure* nennt. Sie übertrifft in ihrer antiseptischen Wirkung die Carbol- und Salicylsäure. Während die Salicylsäure, innerlich genommen, beinahe unlöslich bleibt und somit durch Anhäufung im Körper unangenehme Nebenwirkungen hervorruft, wird die o-Phenolsulfosäure sowohl vollständig gelöst, als auch rasch und vollständig wieder aus dem Körper abgesondert. Vor der Carbolsäure verdient sie den Vorzug ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser in jedem Verhältniß. Noch zu veröffentlichende Methoden gestatten die Herstellung der o-Phenolsulfosäure zu bedeutend niedrigerem Preise wie die der Carbolsäure. *Weißgerbereien, Pergamentfabriken,*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 898. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1079. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1596.

*Leimsiedereien* wandten sie schon mit Erfolg doppelten Vortheil bot, die Producte zu angenehmen Dünsten zu verzehren. Besondere Bedeutung sie bei epidemischen Krankheiten verdienen Eigenschaft, sowohl die Infectionskeime und setzungsproducte zu zerstören, als auch die Gase die Ursachen der Infection, oder Träger ihrer

R. Otto und A. Rössing<sup>1)</sup> berichtete *ameisensäure-Aethyläther* (*Phenylthiokohlensäure*) selbe wird erhalten durch Erhitzen von *Chloräther* mit Zinkphenylmercaptid in Benzollösung:  $2(\text{ClCOOC}_2\text{H}_5) + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZnS}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{—S—})$ . Die von der harzigen braunen Chlorzinkmassenzollösung wird fractionirt destillirt. Die ersten Thiophenol und Aethylphenylsulfid. Der siedende Antheil enthält den *Phenylsulfameisensäure* durch fractionirte Destillation daraus als gelblich mercaptanähnlich riechende, das Licht stark bis 261° siedende Flüssigkeit erhalten wird, sinkt, sich darin nicht, wohl aber sich in Aethylbenzol löst. Bei der Verseifung durch fixe Alkalien und durch Wasser wird der Phenylsulfameisensäure (resp. kohlensaures Salz) Aethylphenylsulfid und Alkohol gespalten. Ammoniak spaltet Thiophenol. Bei der Oxydation mit *Kaliumpermanganat* essiglösung wurde ein Theil des Esters völlig Theil nicht angegriffen. Weitere Versuche des Phenylsulfameisensäureäthers auf dem Uebergang in Phenylsulfonameisensäureäther und in Phenylsulfon oder das diesem isomere Sulfon wurden nicht ausgeführt.

W. A. Noyes<sup>2)</sup> fand im weiteren Verlauf seiner Versuche über die Oxydation *aromatischer* *Ferricyankalium*, daß bei der Oxydation von Phenylsulfameisensäureäther nicht wie Remsen und Fahlberg<sup>3)</sup> angegeben

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1227. — <sup>2)</sup> Am. Chem. J. 8, 176.  
<sup>3)</sup> JB. f. 1879, 754 f.; f. 1880, 924 (Benzoylsulfinid).

sondern die Säure, deren Anhydrid das Benzoësulfinid ist, nämlich *o*-Sulfaminbenzoësäure gebildet wird. Die Oxydation wurde derart vorgenommen, daß 3 g *o*-Toluolsulfamid mit 75 g Ferricyankalium, 30 g Kali und 300 ccm Wasser gekocht wurden. Die so erhaltene, durch das Baryumsalz noch gereinigte *o*-Sulfaminbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2\text{NH}_2\text{--COOH}$ , krystallisirt entweder in feinen Nadeln oder monoklinen Prismen, ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, besitzt einen angenehm sauren Geschmack, schmilzt, langsam erhitzt, bei 153 bis 155°, schnell erhitzt bei 165 bis 167°, was von einer theilweisen Umwandlung in Benzoësulfinid herrührt. *o*-Sulfaminbenzoësaures Baryum,  $(\text{SO}_2\text{NH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--COO})_2\text{Ba} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in dicken Nadeln, verliert beim Stehen über Chlorcalcium 7 Mol. Wasser, die beiden letzten erst bei 125°. Beim Eindampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade fällt ein Salz mit 2 Mol. Wasser aus. *Disilber-o-sulfaminbenzoat*,  $\text{SO}_2\text{NHAg--C}_6\text{H}_4\text{--COOAg}$ , entsteht beim Füllen einer warmen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat, es krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen. *Monosilber-o-sulfaminbenzoat*,  $\text{SO}_2\text{NH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--COOAg}$ , wird beim Füllen einer mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Silbernitrat in kleinen, gefiederten Nadeln erhalten. Es ist in Wasser sehr viel leichter löslich als das Disilbersalz. Während bei der Oxydation von *o*-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat *o*-Benzoësulfinid und *o*-Sulfobenzoësäure in fast gleichen Mengen gebildet werden, so werden dieselben dagegen bei der Oxydation mit Ferricyankalium in nur sehr geringer Menge erhalten, das Hauptoxydationsproduct ist hier stets *o*-Sulfaminbenzoësäure.

K. Vallin<sup>1)</sup> beschrieb *Toluol-m-sulfosäure* und ihre Derivate. Nach von Pechmann<sup>2)</sup> wurde *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit absolutem Alkohol in die Toluol-*m*-sulfosäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ , übergeführt, welche in feinen Nadeln oder dünnen Schüppchen krystallisirt. Das *Kaliumsalz*,  $(+ \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ , bildet dünne Blättchen, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; das *Natriumsalz*,  $(+ \text{H}_2\text{O})$ , rechtwinkelige

1) Ber. 1886, 2952. — 2) JB. f. 1874, 694 f.

Tafeln; das *Silbersalz* stark glänzende Prismen; das *Baryumsalz*, (+  $\text{H}_2\text{O}$ ), Warzen; das *Bleisalz*, (+  $2\text{H}_2\text{O}$ ), Warzen oder nadel-förmige Krystalle; das *Magnesiumsalz*, (+  $8\text{H}_2\text{O}$ ), prachtvoll monokline Krystalle; das *Zinksalz*, (+  $6\text{H}_2\text{O}$ ), feine Nadeln; das *Cadmiumsalz*, (+  $6\text{H}_2\text{O}$ ), langgezogene glänzende Prismen; das *Mangansalz*, (+  $6\text{H}_2\text{O}$ ), feine, zu Büscheln vereinte Nadeln; das *Kupfersalz*, (+  $7\text{H}_2\text{O}$ ), langgezogene blaue Prismen; das *Chlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ , ein nicht festwerdendes Oel; das *Amid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$ , bei  $107^\circ$  schmelzende Blätter (aus Wasser) oder bei  $108^\circ$  schmelzende monokline Krystalle (aus Alkohol). Das *Sulphydrat*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SH}$ , siedet zwischen  $195$  bis  $205^\circ$ ; es erstarrt nicht bei  $-220^\circ$ . Von Salzen der *o*- und *p*-Säure ist nachzutragen, daß das *p*-Natrium-salz anstatt mit 3 Mol. Wasser entweder mit 2 Mol. Wasser in blätterigen Krystallmassen oder mit 4 Mol. Wasser in rectangulären Tafeln krystallisirt. Das *Baryumsalz* scheidet sich entweder wasserfrei oder mit 3 Mol. Wasser ab. *Toluol-p-sulphydrat* schmilzt bei  $43$  bis  $44^\circ$  und siedet bei  $194^\circ$ . Das *o*-Sulphydrat schmilzt bei  $15^\circ$  und siedet bei  $193^\circ$ .

J. Remsen und C. S. Palmer<sup>1)</sup> versuchten vergeblich, *Ester* des *Benzoyltoluolsulfamids* aus dem Silber, resp. Bleisalz und Jodäthyl darzustellen. Sie untersuchten daher die Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Methyl*-, *Aethyl*-, sowie *Phenyl-p-toluolsulfamid* und kamen auf diese Weise zu Derivaten des Benzoyltoluolsulfamids. *Methyl-p-toluolsulfamid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—NHCH}_3$ , entsteht beim Erhitzen von *p*-Toluolsulfochlorid mit einer 33 procentigen Methylaminlösung, es ist äußerst leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in rechtwinkeligen, bei  $75^\circ$  schmelzenden Tafeln. *Aethyl-p-toluolsulfamid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—NH(C}_2\text{H}_5\text{)}$ , in analoger Weise erhalten, bildet bei  $58^\circ\text{C.}$  schmelzende Tafeln. *Phenyl-p-toluolsulfamid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—NHC}_6\text{H}_5$ , ebenso aus Toluolsulfochlorid und Anilin gewonnen, schmilzt bei  $103^\circ$  *Benzoylmethyltoluolsulfamid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—N(—CH}_3\text{,—C}_7\text{H}_5\text{O)}$ , entsteht beim Erhitzen von Methyl-*p*-toluolsulfamid mit Benzoylchlorid auf  $140^\circ$  nach der Gleichung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—NHCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{—SO}_2\text{—N(—CH}_3\text{,—C}_7\text{H}_5\text{O)}$

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 235.

+ HCl. Es krystallisirt in anscheinend asymmetrischen, bei 58° C. schmelzenden Krystallen. *Benzoyläthyltoluolsulfamid*,  $C_7H_7-SO_2-N=(-C_2H_5, -C_7H_5O)$ , in analoger Weise aus Aethyl-p-toluolsulfamid und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt schwerer wie die Methylverbindung. *Benzoylphenyltoluolsulfamid*,  $C_7H_7-SO_2-N=(-C_6H_5, -C_7H_5O)$ , krystallisirt aus Alkohol in viereckigen, bei 149° C. schmelzenden Tafeln. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und *Toluolsulfanilid* <sup>1)</sup>.

E. A. Schneider <sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Hydrazintoluolsulfosäuren*. Beim Erhitzen von *p-Hydrazintoluol-o-sulfosäure* mit concentrirter Schwefelsäure konnte, trotzdem die Temperatur bis auf 170° gesteigert wurde, kein festes Einwirkungsproduct isolirt werden. Dagegen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf *p-Hydrazintoluol-m-sulfosäure* schon bei 80° ein unter Entweichen von schwefliger Säure. Die Masse wurde in Wasser gegossen und es fiel dabei ein hellrothes, amorphes Pulver nieder, welches in der Hitze in concentrirten Säuren und in verdünnten Alkalien löslich ist. Aus der Lösung in Säuren wird es durch Wasser, aus der in Alkalien durch Säuren gefällt. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers unterblieb. Beim Behandeln der braungelben Flüssigkeit, aus welcher die rothe Substanz abgeschieden war, mit Alkali im Ueberschufs wurde eine gelbe, flockige Substanz gefällt, welche sich als identisch erwies mit der basischen Substanz, welche Gallinek und v. Richter <sup>3)</sup> beim Erhitzen von *p-Tolylhydrazin* mit Schwefelsäure und Neutralisiren der sauren Lösung mit Natron erhielten.

P. Klason <sup>4)</sup> berichtete über *Toluoldisulfosäuren* aus *Toluol-m-sulfosäure*. Diese wurde nach v. Pechmann <sup>5)</sup> aus p-Toluidin-m-sulfosäure erhalten, indem dieselbe erst in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit Alkohol in Toluol-m-sulfosäure übergeführt wurde. *Toluol-m-sulfamid* setzt sich beim Verdunsten einer wässerigen Lösung als schwach gelb gefärbtes Oel ab,

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, 754. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. J. 8, 271. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1091. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 2887. — <sup>5)</sup> JB. f. 1874, 694.

aus Alkohol dagegen krystallisirt es in prachtvollen, bei  $108^{\circ}$  schmelzenden Krystallen von monoklinen Tafeln und Octaëdern. Die Toluol-m-sulfosäure wurde durch Erhitzen des wasserfreien Baryumsalzes mit dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewichte an stark rauchender Schwefelsäure auf  $140^{\circ}$  in die *Disulfosäure* übergeführt. Aus dem Producte wurden die Chloride dargestellt, und diese in die Baryumsalze übergeführt. Die Lösung enthielt zwei verschiedene Baryumsalze. Erste *Toluoldisulfosäure*: *Baryumsalz*,  $C_7H_6S_2O_6Ba \cdot H_2O$ , scheidet sich zuerst beim Eindampfen der Lösung der Baryumsalze ab, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, in kaltem und heißem Wasser gleich löslich. Das *Kaliumsalz*,  $C_7H_6S_2O_6K_2 \cdot H_2O$ , bildet spitzige, in Wasser ziemlich lösliche Prismen. Das *Chlorid* ist in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, bei  $96^{\circ} C$ . schmelzenden, rhombischen Tafeln. Das *Amid*, in Wasser schwer löslich, besteht aus mikroskopischen, bei  $224^{\circ}$  schmelzenden Prismen. Diese erste Toluoldisulfosäure ist identisch mit der von Håkansson<sup>1)</sup> aus der Mutterlauge von  $\alpha$ -toluoldisulfosaurem Kali erhaltenen Säure. Die zweite *Toluoldisulfosäure* befindet sich in der Mutterlauge, aus der das Baryumsalz der ersteren entfernt ist. Sie ist identisch mit der von Limpricht und Richter<sup>2)</sup> aus der p-Toluidin-m-sulfosäure erhaltenen Disulfosäure. Das *Baryumsalz*, in heißem Wasser leicht löslich, krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in Prismen; das *Kaliumsalz* bildet Warzen, das *Chlorid* schief abgeschnittene, bei  $95^{\circ}$  schmelzende Prismen; das *Amid* schmilzt bei  $214^{\circ}$ . Schliesslich wurde noch die Identität von Senhofer's<sup>3)</sup>  $\gamma$ -Toluoldisulfosäure mit der Blomstrand'schen Säure<sup>4)</sup> nachgewiesen.

R. Otto und H. Engelhardt<sup>5)</sup> wiesen die Nichtexistenz der *Phenylsulfinessigsäure* von Claësson<sup>6)</sup> nach. Da die *Phenylsulfoëssigsäure* beim Erhitzen mit ätzendem Alkali sich leicht in Kohlensäure und Methylphenylsulfon spaltet, sollte das Verhalten der Phenylsulfinessigsäure Claësson's unter gleichen Be-

1) JB. f. 1872, 599. — 2) JB. f. 1885, 1581. — 3) JB. f. 1872, 596. —

4) JB. f. 1872, 599. — 5) Ber. 1886, 8138. — 6) Phenylsulfinacetsäure, JB. f. 1875, 515.

dingungen studirt werden. Hierbei ergab sich, daß die Phenylsulfinessigsäure nicht als Product der Oxydation von *Phenylthioglycolsäure* entsteht, und daß die unter diesem Namen von Claësson beschriebene, bei 74° schmelzende Säure ein Gemenge unzersetzter *Phenylthioglycolsäure* und Phenylsulfoëssigsäure gewesen ist. Da ein Gemenge molekularer Mengen Thiophenylglycolsäure und Phenylsulfoëssigsäure die Zusammensetzung einer Säure  $\text{COOH-CH}_2\text{-SOC}_6\text{H}_5$  hat, begreift es sich, weshalb Claësson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thio-säure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte.

J. Remsen und A. G. Palmer<sup>1)</sup> haben die Untersuchungen über die *Sulfinide*<sup>2)</sup> fortgesetzt und das *Benzoësulfinid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{=(-CO-, -SO}_2\text{)=NH}$ , näher studirt, welches Sie durch Oxydation von *o-Toluolsulfamid* mit Kaliumpermanganat erhielten. Dasselbe kann ohne Zersetzung sublimirt werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in *o-Sulfobenzoësäure* übergeführt.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{=(-CO-, -SO}_2\text{)=NH} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH, SO}_2\text{OH}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Beim Kochen mit Barytwasser entweicht Ammoniak und *o-sulfobenzoësaures Baryum* wird gebildet. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kalium*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{=(-CO-, -SO}_2\text{)=NK.H}_2\text{O}$ , durch Neutralisiren einer Lösung von Benzoësulfinid mit Kaliumcarbonat erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt in kurzen, harten, glänzenden, prismatischen Krystallen. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{=(-CO-, -SO}_2\text{)=NAg}$ , krystallisirt aus siedendem Wasser in weißen, glänzenden Nadeln. Das Baryumsalz,  $\{[\text{C}_6\text{H}_4\text{=(-CO-, -SO}_2\text{)=N}]_2\text{Ba}\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet traubige, in Wasser leicht lösliche Massen. Versuche, Aethersalze des Benzoësulfinids darzustellen, sind im Gange.

Dieselben<sup>3)</sup> stellten ferner *Aethoxybenzoësulfinid* dar. 10 g *Aethoxytoluolsulfamid*<sup>4)</sup> wurden in 2 Liter Wasser gelöst und mit 20 g Kaliumpermanganat oxydirt (sechstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade). Nachdem das überschüssige Kaliumpermanga-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 223. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1884. — <sup>3)</sup> Am. Chem. J. 8, 227. — <sup>4)</sup> Dieser JB. S. 1041.



nat durch Zusatz von Alkohol zerstört, wurde filtrirt, auf 300 ccm eingedampft und das Sulfinid mit Salzsäure gefällt. Das Aethoxybenzoësulfinid,  $C_6H_5(OC_2H_5)=(-CO-, -SO_2-)=NH$ , bildet lange, zarte, concentrisch gruppirte, bei 257 bis 258° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Ersetzung von Wasserstoff durch Aethoxyl zerstört den charakteristisch süßen Geschmack des Benzoësulfinids. Das *Kaliumsalz*,  $C_6H_5(OC_2H_5)=(-CO-, -SO_2-)=NK$ , ist weniger leicht in Wasser löslich, als das Kaliumsalz des Benzoësulfinids; es bildet lange, weißse, silberglänzende Nadeln. Das *Silbersalz*,  $C_6H_5(OC_2H_5)=(-CO-, -SO_2-)=NAg$ , ebenfalls schwerer löslich, als das Silbersalz des Benzoësulfinids, krystallisirt in zarten, glänzenden Nadeln. — Die Untersuchung eines durch Einwirkung von Phosphorchlorid und Methylalkohol auf *Aethoxybenzoësulfinid* erhaltenen, bei 148 bis 149° schmelzenden Products ist noch nicht abgeschlossen.

J. Remsen und W. S. Bayley<sup>1)</sup> erhielten *p-Monobrombenzoësulfinid* durch Oxydation von *Monobromtoluolsulfamid* in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Als Nebenproduct entsteht dabei *p-monobromsulfobenzoësaures Kalium*. *p-Brombenzoësulfinid*,  $C_6H_4Br=(-CO-, -SO_2-)=NH$ , krystallisirt in langen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Eisessig. Es verflüchtigt sich gegen 200°, sublimirt in federartigen Flocken, schmilzt bei 217° und schmeckt anfangs sehr süß, später bitter. Das *Baryumsalz*,  $\{[C_6H_4Br=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ba\}_2 \cdot 15H_2O$ , krystallisirt in büschelförmig vereinten, feinen, seidenglänzenden Fasern, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich, schmeckt sehr süß. Das *Calciumsalz*,  $\{[C_6H_4Br=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ca\}_2 \cdot 15H_2O$ , bildet sternförmige Aggregate. Das *Silbersalz*,  $C_6H_4Br=(-CO-, -SO_2-)=NAg$ , krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln, die sich am Licht violett färben. Der *Monoäthyläther*,  $C_6H_4Br=(-CO-, -SO_2-)=NC_2H_5$ , durch Behandeln des Sulfinids mit Phosphorchlorid und Alkohol erhalten, bildet gelbliche Krystalle, ist in Alkohol und Aether schwer löslich,

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 229. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 592 f.

in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 199 bis 199,5°. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl scheinen zwei Producte gebildet zu werden, von denen das Hauptproduct mit dem obigen Monoäthyläther nicht identisch zu sein scheint.

W. A. Noyes<sup>1)</sup> berichtete auch über *p*-Mononitrobenzoësulfinid, *p*-Monoamidobenzoësulfinid und Derivate. Zur Gewinnung desselben diente das *p*-Mononitro-*o*-toluolsulfamid, welches durch Sulfoniren von *p*-Mononitrotoluol (50 g) mit rauchender Schwefelsäure (200 g) und Ueberführung der Sulfonsäure durch das Sulfochlorid in das Sulfamid erhalten wurde. Die Oxydation des Sulfamids wurde mit Kaliumpermanganat vollzogen, wobei *anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium* sich bildet, welches mit Salzsäure zersetzt wurde. Das *p*-Mononitrobenzoësulfinid,  $C_6H_3(NO_2)=[-CO-, -SO_2-]=NH$ , schied sich dabei in kleinen Blättchen oder feinen Nadeln aus, die bei 209° schmolzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Aether. Das Sulfinid und seine Salze haben einen an Chinin erinnernden intensiv bitteren Geschmack. *Anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium*,  $C_6H_3-NO_2=[-CO-, -SO_2-]=NK$ , krystallisirt in feinen, in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Das *Baryum Salz* ( $+ 3 H_2O$ ), durch Kochen des Sulfinids mit Baryumcarbonat erhalten, krystallisirt in kurzen Prismen. *p*-Monoamidobenzoësulfinid,  $C_6H_3(NH_2)=[-CO-, -SO_2-]=NH$ , wurde durch Reduction der Nitroverbindung mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Es bildet feine, meist gelblich gefärbte Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether, besitzt intensiv süßen Geschmack und schmilzt unter Zersetzung bei 283 bis 285°. Die sehr verdünnte Lösung zeigt schön dunkelblaue Fluorescenz. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kalium*,  $C_6H_3-NH_2=[-CO-, -SO_2-]NK.H_2O$ , durch Neutralisiren des Sulfinids mit Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Das *Baryum Salz* ( $+ 6 H_2O$ ), durch Kochen des Sulfinids mit Baryum-

<sup>1)</sup> Am. Chem. J. 8, 167.

carbonat erhalten, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das *Silbersalz* ( $+H_2O$ ) ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, woraus es in feinen Nadeln von schwach bräunlicher Farbe krystallisirt.

W. Kelbe und H. Stein<sup>1)</sup> berichteten über die Einwirkung von Brom auf *Xylolsulfosäuren* in wässriger Lösung. Sie erhielten dabei aus der *o-Xylolsulfosäure* als Producte: Schwefelsäure, *Mono-* und *Dibrom-o-xylol* und zwei *Monobrom-o-xylolsulfosäuren*. Das *Dibrom-o-xylol*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, Br_{[4]}, Br_{[6]})$ , welches bei  $85,5^\circ$  schmilzt, ist mit dem von Jacobsen<sup>2)</sup> erhaltenen identisch, ebenso die aus dem *Monobrom-o-xylol* durch Lösen in rauchender Schwefelsäure entstehende Säure, welche als  *$\alpha$ -Monobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet wird. Das *Baryumsalz*,  $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba \cdot 3H_2O$ , krystallisirt in langen Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Das aus demselben dargestellte  *$\alpha$ -Monobrom-o-xylolsulfamid* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei  $208,5$  bis  $210^\circ$  schmelzen. Die zweite Säure, welche bei obiger Reaction entsteht, wird als  *$\beta$ -Monobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet. Ihr *Baryumsalz*,  $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba \cdot 4H_2O$ , wird in Gestalt von in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten. Das aus demselben dargestellte  *$\beta$ -Monobrom-o-xylolsulfamid* krystallisirt in derben, in heissem Alkohol leicht löslichen, bei  $186,5^\circ$  schmelzenden Nadeln. Analog wirkt Brom auf die *m-Xylolsulfosäure* und zwar derart ein, daß Schwefelsäure, *Mono-* und *Dibrom-m-xylol*, sowie *Monobrom-m-xylolsulfosäure* gebildet werden. Das *Dibrom-m-xylol*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, Br_{[4]}, Br_{[6]})$ , schmolz bei  $72^\circ$ . Die eben genannte Brom-m-xylolsulfosäure ist identisch mit der schon früher von Weinberg<sup>3)</sup> dargestellten, deren Constitution die Formel  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, Br_{[6]}, SO_3H_{[4]})$  wiedergiebt. Versuche über die Einwirkung von Brom auf *p-Xylolsulfosäure* in wässriger Lösung sind im Gange; auch hierbei werden neben Schwefelsäure *Monobrom-p-xylolsulfosäure*, sowie *Mono-* und *Dibrom-p-xylol* erhalten.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2137. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 578. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, 854.

Ad. Claus und Em. Schmidt<sup>1)</sup> berichteten über *Nitrirungsproducte* der (1, 3)-Xylol-*p*-sulfosäure. Sie fanden, daß beim Eintragen der Xylolsulfonsäure in die dreifache Gewichtsmenge mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure *drei isomere Nitroxylolsulfosäuren* entstehen, die in Form ihrer Baryumsalze am leichtesten getrennt werden. Das Baryumsalz der (2)-Nitroxylolsulfonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet silberglänzende Blättchen, dasjenige der (6)-Nitroxylolsulfonsäure ist leichter löslich und krystallisirt in Nadeln. Endlich das Baryumsalz der (5)-Nitroxylolsulfonsäure, welches am leichtesten löslich ist, wird in kugelig warzenförmigen Aggregaten erhalten. Von Derivaten der (6)-*Mononitroxylolsulfosäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, NO_2_{[6]}, SO_3H_{[4]})$ , wurden dargestellt: das *Kupfersalz* (+ 6 H<sub>2</sub>O), dünne, durchsichtige, grüne Tafeln; das *Silbersalz* (+ H<sub>2</sub>O), feine, in heißem Wasser leicht lösliche, weiße Nadeln; das *Sulfamid*,  $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$ , besitzt den Schmelzpunkt 187°. Die (2)-*Mononitroxylolsulfosäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, NO_2_{[2]}, SO_3H_{[4]}) \cdot H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in farblosen kleinen Blättchen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 144°, löst sich leicht in Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure, krystallisirt daraus in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blätterigen Krystallen und löst sich leicht in Alkohol, nicht in reinem Aether und Chloroform. Das *Kaliumsalz* (+ 1/2 H<sub>2</sub>O) zeigt farblose kleine Blättchen; das *Natriumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) Blättchen; das *Kupfersalz* (+ 2 H<sub>2</sub>O) blaue Tafeln; das *Silbersalz* (+ 1/2 H<sub>2</sub>O) in Wasser ziemlich lösliche weiße Blättchen; das *Sulfochlorid*,  $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2Cl$ , grobe farblose, bei 96° schmelzende Säulen; das *Sulfamid*,  $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$ , in Aether und Alkohol leicht lösliche, bei 172° C. schmelzende farblose Nadeln oder Säulen. Die (5)-*Mononitroxylolsulfosäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, NO_2_{[5]}, SO_3H_{[4]})$ , ist in Wasser ungemein leicht löslich, aus Salpetersäure krystallisirt sie in Warzen, die aus kleinen Blättchen zusammengesetzt sind; die Salze sind durchweg in Wasser sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz* bildet kleine,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1418.

rosettenartig gruppierte Blättchen; das *Natriumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) sternförmig gruppierte Nadelchen; das *Calciumsalz* (+ 6 H<sub>2</sub>O) feine, weisse, glänzende Nadelchen; das *Bleisalz* (+ H<sub>2</sub>O) kleine, farblose Blättchen; das Kupfersalz (+ 6 H<sub>2</sub>O) aus feinen, blafsgrünen Nadelchen bestehende sternförmige Krystallgruppen; das *Silbersalz* (+ H<sub>2</sub>O) kleine, zu schwach gelb gefärbten Warzen gruppierte Nadeln; das *Sulfochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)SO<sub>2</sub>Cl, farblose, regellos blätterige, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche, bei 97° schmelzende Krystallblättchen; das *Sulfamid*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche, kleine, farblose, bei 108° schmelzende Nadelchen. Die schon von Limpricht und Gronow<sup>1)</sup> erhaltene *Dinitroxylsulfosäure* entsteht schneller durch Eintragen der Sulfonsäure (1 Thl.) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Sie wurde ferner erhalten durch Nitriren der (6)-Nitroxylsulfonsäure und auch der (2)-Nitroxylsulfonsäure und ist also als (6, 2)-*Dinitroxylsulfosäure*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub><sub>[1]</sub>, CH<sub>3</sub><sub>[3]</sub>, NO<sub>2</sub><sub>[6]</sub>, NO<sub>2</sub><sub>[2]</sub>, SO<sub>3</sub>H<sub>[4]</sub>), zu bezeichnen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und bildet nach dem Verdunsten eine undeutliche, schon bei Handwärme schmelzende Krystallmasse. Das *Natriumsalz* (+ 1 H<sub>2</sub>O) erscheint in farblosen Blättchen; das *Calciumsalz* (+ 3½ H<sub>2</sub>O) in büschelförmig vereinten Nadeln; das *Kupfersalz* (+ 2½ H<sub>2</sub>O) in blaugrünen Täfelchen. Auf diesem Wege der Nitrierung wird nur eine einzige Dinitroxylsulfonsäure erhalten, eine zweite entsteht beim Erhitzen von Xylolsulfonsäure (3 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (3 Thln.), rauchender Schwefelsäure (3 Thln.) und Phosphor-pentoxyd (1 Thl.) auf dem Wasserbade. Diese zweite Dinitrosäure ist auch aus der (6)-Nitrosäure und ebenso aus der (5)-Nitrosäure durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure zu erhalten und damit als (6, 5)-*Dinitroxylsulfosäure*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub><sub>[1]</sub>, CH<sub>3</sub><sub>[3]</sub>, NO<sub>2</sub><sub>[6]</sub>, NO<sub>2</sub><sub>[5]</sub>, SO<sub>3</sub>H<sub>[4]</sub>), bestimmt. Sie ist in Wasser äusserst leicht löslich und bildet eine aus mikroskopischen Blättchen bestehende Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* zeigt zu Büscheln

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1585.

vereinte Nadeln; das *Natriumsalz* (+ 1 H<sub>2</sub>O) kleine, farblose, nadelförmige Krystalle; das *Baryumsalz* aus heißen Lösungen zu Flocken vereinte farblose Nadeln mit 1/2 Mol. Krystallwasser, aus kalten verdünnten Lösungen sternförmig gruppirte prismatische Krystalle mit 2 1/2 Mol. Wasser; das *Calciumsalz* (+ 5 H<sub>2</sub>O) mikroskopische Nadelchen; das *Bleisalz* (+ 4 1/2 H<sub>2</sub>O) tafelförmige Krystalle; das *Kupfersalz* (+ 4 H<sub>2</sub>O) blafsgrüne, sternförmig gruppirte Nadelchen; das *Sulfochlorid*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl, ist in Aether, Chloroform leicht löslich, wird nur in undeutlichen Krystallmassen erhalten und schmilzt bei 117 bis 118°; das *Sulfamid*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen farblosen, bei 158° schmelzenden Nadeln.

E. Nölting und O. Kohn<sup>1)</sup> stellten *Xylidinsulfosäuren* und Derivate dar. Die Sulfosäure des *m*-Xylidins wurde einmal durch Sulfoniren des *m*-Xylidins und auch durch Nitriren von *m*-Xylolsulfonsäure und nachherige Reduction erhalten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch. Die Eigenschaften der freien Säure und des Natriumsalzes stimmen mit denen von Jacobsen und Ledderboge<sup>2)</sup> früher beobachteten überein. Die *m*-Xylidinsulfosäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2[1,3]</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>[4]</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>[6]</sub>, ist sehr beständig, erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° wird daraus die Sulfo-Gruppe eliminirt und *Xylidin* regenerirt. *Diazoxyloisulfosäure*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2[1,3]</sub>-N=N<sub>[4]</sub>-SO<sub>3[6]</sub>, durch Diazotirung von amidoxyloisulfonsaurem Natrium erhalten, ist in Wasser schwer löslich, bei niedriger Temperatur beständig, dagegen tritt beim Erwärmen auf 60 bis 70° Stickstoffentwicklung auf. Mit Phenolen und Aminen reagirt sie unter Bildung von *Azofarbstoffen*, z. B. mit *β*-Naphthol erhält man *Sulfoxylolazo-β-naphthol*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)-N=N-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-OH, grüne, metallisch glänzende Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet rothe Blättchen. Durch Erhitzen der Diazosäure mit concentrirtem Bromwasserstoff entsteht die *Monobromxyloisulfosäure*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2[1,3]</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>[4]</sub>Br<sub>[6]</sub>, weisse, leicht in

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 137. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1278.

Wasser lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2, \text{Br}, \text{SO}_3]_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist ebenfalls in kaltem Wasser leicht löslich; es bildet kleine Schuppen. Das *Amid*,  $\text{C}_6\text{H}_2[(\text{CH}_3)_2, \text{Br}, \text{SO}_2\text{—NH}_2]$ , wird aus dem *Chlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_2[(\text{CH}_3)_2, \text{Br}, \text{SO}_2\text{Cl}]$ , durch Behandeln mit Ammoniak in kleinen, bei 189 bis 190° schmelzenden Prismen erhalten. Natriumamalgam reducirt die bromirte Säure zu *m-Xylolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2[1,3], (\text{SO}_3\text{H})_{[4]}$ . *Monobromxylidinsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2[1,3] (\text{NH}_2)_{[4]} (\text{SO}_3\text{H})_{[6]} \text{Br}_{[5?]}$ , durch Bromiren von *m-Xylidinsulfosäure* erhalten, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Alkohol. Ein zweites Bromatom einzuführen, gelang nicht; bei weiterer Bromirung wird die Sulfogruppe zum Theil abgespalten und es bilden sich wahrscheinlich bromirte Xylidine. Die *Sulfosäuren* des *p-Xylidins* wurden einmal durch Sulfoniren von *p-Xylidin* und dann durch Nitriren von *p-Xylolsulfosäure* und nachherige Reduction dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren sind *nicht* identisch. *p-Xylidinsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2[1,4] (\text{NH}_2)_{[2]} (\text{SO}_3\text{H})_{[6]}$ , wurde durch Sulfoniren von reinem *p-Xylidin* dargestellt. Sie ist schon früher von Witt<sup>1)</sup> erhalten und beschrieben. *Diazo-p-xylolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2[1,4] \text{—} \text{N}=\text{N}_{[2]} \text{—} \text{SO}_3[6] \text{—}$ , in gleicher Weise wie die der *m-Xylidinsulfosäure* erhalten, bildet gelblichweisse, bei gewöhnlicher Temperatur beständige, bei 60 bis 70° sich zersetzende Blättchen. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird sie übergeführt in *Monobrom-p-xylolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_2[(\text{CH}_3)_2[1,4], \text{Br}_{[2]}, \text{SO}_3\text{H}_{[6]}]$ . Das *Baryumsalz* bildet kleine, weisse Blättchen, das *Chlorid* kleine, weisse, bei 77 bis 78° schmelzende Prismen, das *Amid* weisse, bei 200 bis 201° schmelzende Blättchen. Durch Bromiren der *p-Xylidinsulfonsäure* gelang es nicht, eine bromirte Säure zu bekommen, vielmehr wird sofort *Dibrom-p-xylidin* gebildet, schöne, weisse, bei 65° schmelzende Nadeln. Dieses Verhalten gegen Brom und die Umwandlung der *p-Xylidinsulfonsäure* in *p-Xylochinon* bei der Oxydation mit Chromsäure spricht dafür, dass in der *p-Xylidinsulfonsäure* die Sulfogruppe zum Amid die Parastellung einnimmt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 892.



Eine isomere *p*-Xylidinsulfosäure,  $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(SO_3H)_{[2]}(NH_2)_{[6]}$ , wurde durch Nitriren von *p*-Xylolsulfonsäure und Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in weissen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Mit Chromsäure liefert sie keine Spur Xylochinon. Dagegen giebt diese *p*-Xylidinsulfonsäure beim Behandeln mit Brom eine einfach bromirte Säure. Diese *Monobromxylidinsulfosäure*,  $C_6H[(CH_3)_2, Br, NH_2, SO_3H]$ , ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem Wasser krystallisirt sie in weissen Blättchen. *p*-Xylidinsulfosäure, nach der Skraup'schen Vorschrift<sup>1)</sup> mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, liefert eine *Xylochinolinsulfosäure*, welche demnächst ausführlicher beschrieben werden soll.

A. Rée<sup>2)</sup> stellte  $\beta$ -Sulfophtalsäure einmal aus  $\beta$ -Naphtolgelb S und dann auch aus Phtalsäureanhydrid dar.  $\beta$ -Naphtolgelb S wurde mit dem dreifachen Gewichte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 bis 1,38 im Wasserbade erhitzt. Bei etwa 50° trat heftige Reaction ein, und die Oxydation des Farbstoffes vollendete sich jetzt ohne weitere Wärmezufuhr. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der aus dem Monokaliumsalz der  $\beta$ -Sulfophtalsäure und Kaliumnitrat bestehende Rückstand in Wasser gelöst, in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem die freie  $\beta$ -Sulfophtalsäure mit Schwefelsäure isolirt. Aus *Phtalsäureanhydrid* gelang ihre Darstellung folgendermaßen: 100 g Phtalsäureanhydrid wurden in 150 g Schwefelsäure, enthaltend 20 bis 25 Proc. Anhydrid, gelöst, und das Gemisch auf 200°, später auf 210° erhitzt, während gleichzeitig ein constanter Strom Schwefelsäureanhydriddämpfe in die Lösung eingeleitet wurde. Nach sechs bis sieben Stunden war die Reaction beendet. Das Product wurde in Wasser gelöst und die Schwefelsäure genau mit Baryumcarbonat gefällt, das Filtrat sodann mit 5 bis 10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, eine heisse Lösung von 100 g Baryumhydrat zugegeben, und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1080. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 510; Ann. Chem. 233, 216.

eingedampft. Beim Abkühlen krystallisirte das Monobaryumsalz der  $\beta$ -Sulfophtalsäure aus, aus welchem, wie oben, die freie Säure gewonnen wurde. In der Mutterlauge findet sich als Nebenproduct das Baryumsalz der  $\alpha$ -Sulfophtalsäure, woraus diese in kleinen Nadeln krystallisirend erhalten wurde.  $\beta$ -Sulfophtalsäurehydrat,  $C_6H_3(SO_3H)(COOH)_2 \cdot H_2O$ , bildet lange, rosettenförmig verwachsene Spiefse, ist sehr hygroskopisch, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 138 bis 140°. Bei 140° geht das Hydrat in die Säure und diese bei längerem Erhitzen auf 180° in das *Anhydrid* über. Das *normale Baryumsalz*,  $[C_6H_3(SO_3)(COO)_2]_2Ba_3$ , durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat oder Neutralisiren derselben mit Barythydrat erhalten, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder Täfelchen, die in Wasser wenig und nicht löslich in Alkohol sind. Das *Dibaryumsalz*,  $C_6H_3(SO_3-Ba-COO, COOH) \cdot 2H_2O$ , wird durch Lösen des normalen Salzes in salzsäurehaltigem Wasser erhalten; es bildet lange, zarte, nadelförmige Krystalle, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Wird das normale oder das Dibaryumsalz in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, entsteht das *Monobaryumsalz*,  $\{C_6H_3(SO_3ba)(COOH)_2\}_2 \cdot 5H_2O$ , welches in rosettenförmig vereinten, kurzen, zugespitzten Prismen krystallisirt und sich in Wasser noch leichter löst als das Dibaryumsalz. Das in Wasser sehr leicht lösliche *normale Kaliumsalz* wird durch Fällen einer mit Kaliumcarbonat gesättigten Sulfophtalsäurelösung mit Alkohol erhalten. Das *Monokaliumsalz*,  $C_6H_3(SO_3K)(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ , krystallisirt beim Verdunsten einer mit Chlorkalium versetzten Sulfophtalsäurelösung in glänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Nadeln aus. Das *normale Natriumsalz* bildet mikroskopische Nadelchen, das *normale Calcium-* und *Bleisalz* amorphe Pulver, ersteres leicht löslich, letzteres fast unlöslich in Wasser. Das *Diammoniumsalz*,  $[C_6H_3(SO_3NH_4, COONH_4, COOH)]_2 \cdot 3H_2O$ , entsteht beim Eindampfen von Sulfophtalsäure mit Ammoniak, es krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen gegen 200° geht es in das *Ammoniumsalz* der *Phtalimidsulfosäure*,  $C_6H_3(SO_3NH_4)(CO)_2NH$ , über, welches nach Messungen von

Soret<sup>1)</sup> glänzende, monosymmetrische Prismen bildet. Der Winkel  $z:x$  beträgt  $92^\circ 50'$ , das Axenverhältniß  $a:b:c=0,70766:1:0,51903$ . Das Salz ist in kochendem Alkohol wenig löslich, schmilzt gegen  $300^\circ$  und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich.  $\beta$ -Sulfophthalsäuretrichlorid,  $C_6H_3(SO_2Cl)(COCl)_2$ , entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Sulfophthalsäure mit 4 Mol. Phosphorchlorid im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$ ; es bildet ein dickes Oel, welches mit kaltem Wasser übergossen in das feste Monochlorid, mit heißem Wasser in Sulfophthalsäure übergeht, sowie beim Destilliren sich zersetzt.  $\beta$ -Sulfophthalsäuremonochlorid,  $C_6H_3(SO_2Cl)(COOH)_2$ , wird beim Erhitzen von 1 Mol.  $\beta$ -Sulfophthalsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid als weißes Pulver erhalten, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Durch Ammoniak wird das Monochlorid in das  $\beta$ -Sulfophthalamid (*Phthalsulfaminsäure*),  $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)_2$ , übergeführt. Dasselbe wird in kleinen wasserhellen Prismen erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sich lösen, in Chloroform und Benzol unlöslich sind. Beim Schmelzen, welches zwischen  $192$  und  $202^\circ$  vor sich geht, tritt Zersetzung ein.

C. Graebe und A. Rée<sup>2)</sup> berichteten über *Derivate* der  $\beta$ -Sulfophthalsäure. Zur Darstellung von  $\beta$ -Oxyphthalsäure wurde *Naphtolgelb S* mit Salzsäure im Ueberschuß erhitzt. Beim Erkalten schied sich *Dinitronaphtolsulfosäure* in feinen Nadeln aus, welche mit 3 Thln. Salpetersäure oxydirt wurde. Nach dem Neutralisiren mit Natronlauge wurde das Natriumsalz mit dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Natronhydrat bei  $175$  bis  $180^\circ$  geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und der Lösung die  $\beta$ -Oxyphthalsäure mit Aether entzogen. Spuren beigemengter *m*-Oxybenzoesäure wurden durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrom auf  $200$  bis  $210^\circ$  entfernt, wobei reines  $\beta$ -Oxyphthalsäureanhydrid fortsublimirt. Die  $\beta$ -Oxyphthalsäure,  $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ , schmilzt

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. [3] 16, 463. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 522; Ann. Chem. 233, 231.

bei  $185^{\circ}$ , das *Anhydrid* bei  $165^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf  $180^{\circ}$  zersetzt sie sich in *m*-Oxybenzoësäure.  $\beta$ -Oxyphthalsäure-Methyläther,  $C_6H_3(OH)(COOCH_3)_2$ , wird in bei  $102^{\circ}$  schmelzenden Tafeln erhalten. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzenes  $\beta$ -Oxyphthalsäure-anhydrid entsteht  $\beta$ -Oxyphthalimid,  $C_6H_3(OH)(CO)_2NH$ . Dasselbe krystallisirt in gelblichweißen Nadeln oder Tafeln, die bei  $288$  bis  $290^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in heißer Essigsäure leicht löslich sind. Wird  $\beta$ -Oxyphthalimid (5 g) mit Zinn (10 g), concentrirter Salzsäure (50 ccm) und Wasser (10 g) reducirt, dann mit Natriumnitrit behandelt, so erhält man feine, gelbe Nadelchen einer bei  $170^{\circ}$  schmelzenden Nitrosoverbindung. Erwärmt man sodann dieses Nitroso- $\beta$ -oxyphthalidin mit Natronlauge, und fällt später mit Salzsäure, so entsteht  $\beta$ -Oxyphthalid,  $C_6H_3(OH)=[-CH_2-, -CO-]=O$ . Dasselbe bildet zu Rosetten vereinte, zugespitzte Prismen, sublimirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $222^{\circ}$ , erweicht schon bei  $210^{\circ}$ , ist schwer löslich in Aether, Chloroform, kaltem Alkohol, Essigsäure, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid und alkoholische Kaliumcarbonatlösung geben keine Färbung. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxyphthalsäure mit dem dreifachen Gewicht Salpetersäure wird ein Nitroproduct erhalten, welches in Aether und Wasser leicht löslich, in fast rechtwinkeligen, flachen Rhomboëdern krystallisirt und leicht in das Amidoderivat übergeht. —  $\beta$ -Sulfophtalsäure (1 Mol.) geht beim Erhitzen mit Phosphorchlorid (5 Mol.) auf  $220^{\circ}$  vollständig in  $\beta$ -Monochlorphthalylchlorid,  $C_6H_3-Cl=[-CCl_2-, -CO-]=O$ , über, welches bei  $275$  bis  $276^{\circ}$  siedet, an der Luft raucht und sich nur schwer verseifen läßt. Zur Darstellung von  $\beta$ -Monochlorphtalsäure wird daher  $\beta$ -Sulfophtalsäure durch Erhitzen mit Phosphorchlorid (3 Mol.) erst in das Monochlorid übergeführt, das flüssige Product dann weiter mit Phosphorchlorid (2 Mol.) auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Nachdem Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid abdestillirt sind, wird der Rückstand mit Kali behandelt, mit Salzsäure angesäuert, und die  $\beta$ -Chlorphtalsäure,  $C_6H_3-Cl(COOH)_2$ , der Lösung mit Aether entzogen. Die-

selbe schmilzt bei  $148^{\circ}$ , ist leicht löslich in Wasser, weniger in mit Mineralsäuren angesäuertem Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation geht sie in das bei  $96$  bis  $97^{\circ}$  schmelzende, bei  $294,5^{\circ}$  siedende *Anhydrid* über. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es bildet nach Messungen von Soret<sup>1)</sup> dem asymmetrischen System angehörige prismatische Krystalle, deren Axenverhältniß  $a : b : c = 0,86625 : 1 : 1,15725$  beträgt. Gemessene Winkel:  $zx = 109^{\circ} 11'$ ;  $xy = 115^{\circ} 6'$ ;  $yz = 108^{\circ} 40'$ .  $\beta$ -Monochlorphtalsäure-Methyläther,  $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$ , krystallisirt in feinen, bei  $37^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.  $\beta$ -Monochlorphtalsäure-Aethyläther siedet bei  $300$  bis  $305^{\circ}$  und wird erst bei  $-20^{\circ}$  fest.  $\beta$ -Monochlorphtalimid,  $C_6H_3Cl(CO)_2NH$ , ist durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzenes  $\beta$ -Chlorphtalsäureanhydrid zu erhalten; es krystallisirt in kleinen, glänzenden, bei  $210$  bis  $211^{\circ}$  schmelzenden Nadeln oder Tafeln, ähnelt sehr dem Phtalimid, sublimirt leicht, wird durch Säuren aus seinen alkalischen Lösungen gefällt, ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heißem Benzol, Chloroform, Essigsäure, sowie unlöslich in Schwefelkohlenstoff.  $\beta$ -Monochlorfluorescein,  $CO=[-C_6H_3Cl-, -O-]=C=[-C_6H_3(OH)-, -C_6H_3(OH)-]O$ , entsteht beim Erhitzen von  $\beta$ -Monochlorphtalsäureanhydrid (1 g) mit Resorcin (1,2 g) auf  $200^{\circ}$ . Es ähnelt dem Fluorescein, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich frisch gefällt in Alkohol und Aether, ist leicht löslich in Essigsäure, unlöslich in Chloroform und Benzol. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich mit tiefrother Farbe. Die verdünnten Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Chlorphtalsäureanhydrid (5 g) in Benzollösung (50 g) mit Aluminiumchlorid (15 g) bildet sich  $\beta$ -Monochlorbenzoylbenzoësäure,  $C_6H_3Cl(COC_6H_5)COOH$ . Dieselbe krystallisirt in glänzenden, monosymmetrischen Prismen, die bei  $170^{\circ}$  schmelzen, in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich sind. Beim

<sup>1)</sup> l. c.

Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160 bis 175° geht sie in *Mono-chloranthrachinon*,  $C_6H_3Cl=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$ , über, welches in feinen, verfilzten, gelbbraunen, bei 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt, ohne Zersetzung sublimirt, in heißem Benzol leicht, in heißem Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist. Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron liefert die  $\beta$ -Sulfophtalsäure neben Isophtalsäure *Trimellithsäure*.

Ad. Claus und J. A. Schulte im Hof<sup>1)</sup> berichteten über *Cumol-o-sulfosäure* und *o-Cuminsäure*. Zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der zweiten, zuerst von Spica<sup>2)</sup> beobachteten, später auch von Claus und Tonn<sup>3)</sup> untersuchten Sulfonsäure des Isopropylbenzols wurde die *Cumol- $\beta$ -sulfosäure* der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen, in der Voraussetzung, daß die Säure, wenn sie die Meta-Verbindung ist, zu m-Sulfobenzoësäure oxydirt werden würde. Das ist aber nicht der Fall, es konnte kein intermediäres Oxydationsproduct erhalten werden, vielmehr trat stets sofort vollständige Verbrennung zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure ein. Diese Thatsache führte zu dem Schluß, daß in der *Cumol- $\beta$ -sulfosäure* die *Isopropyl-* und *Sulfogruppe* zu einander in der Orthostellung stehen, und diese Annahme fand ihre Bestätigung durch die Untersuchung der *Isopropylbenzoësäure*, welche mittelst Ersetzung des Sulfonrestes durch die Carboxylgruppe entsteht und ihrer Structur entsprechend als *o-Cuminsäure* bezeichnet wurde. Die Säure wurde erhalten durch Schmelzen von *cumol- $\beta$ -sulfonsaurem Baryum* mit ameisensaurem Natron. Die *o-Cuminsäure*,  $C_9H_{11}-COOH$ , ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, undeutlich krystallinisch, unzersetzt sublimirbar, sowie mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Baryumsalz* (+ 2 H<sub>2</sub>O) bildet warzenförmige, aus feinen Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Aggregate; das *Calciumsalz* (+ 2 H<sub>2</sub>O) kleine Nadeln; das *Magnesiumsalz* (+ 6 H<sub>2</sub>O) aus Nadelchen bestehende Krystallwarzen; das *Silbersalz* ein in Wasser unlösliches, weißes, sich schnell bräunendes

1) Ber. 1886, 3012. — 2) JB. f. 1879, 760. — 3) JB. f. 1885, 1604.

Pulver; *o*-Cuminsäurechlorid ein in Aether und Chloroform leicht lösliches gelbes Oel, welches sich schon durch feuchte Luft leicht zersetzt; *o*-Cuminsäureamid in Wasser wenig, in Alkohol, Aether leicht lösliche, bei 124° schmelzende kleine Nadelchen. Gegen Chromsäuregemisch ist *o*-Cuminsäure sehr beständig, dagegen wird sie durch Chromsäure in Eisessiglösung leicht und vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Kaliumpermanganat oxydirt sie zu *o*-Phtalsäure, wodurch für die *o*-Cuminsäure und Cumol- $\beta$ -sulfonsäure die Orthostellung unzweifelhaft nachgewiesen ist. Es wurde nun auch versucht, die Cumol-*o*-sulfosäure mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, um zu einer Oxypropylbenzol-*o*-sulfosäure zu gelangen, aber ohne Erfolg, und ist es danach kaum mehr zweifelhaft, daß aus der Cumol-*o*-sulfonsäure mit der Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann.

O: Jacobsen<sup>1)</sup> stellte Pseudocumolsulfosäuren dar durch Ueberführen von Monobrom- resp. Dibrompseudocumol in Sulfonsäuren und Entbromen derselben mit Zinkstaub und Ammoniak. Monobrompseudocumolsulfosäure,  $C_6H(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], SO_3H[5], Br[6])$ , wurde aus reinem, bei 73° schmelzendem Monobrompseudocumol und schwach rauchender Schwefelsäure erhalten. Das Natriumsalz (+  $H_2O$ ) ist ziemlich schwer löslich; es zeigt glasglänzende, flache Nadeln oder Blätter. Das Calciumsalz (+ 3  $H_2O$ ), eine aus feinen Nadeln bestehende weiche Masse, ist sehr schwer löslich. Das Amid,  $C_6H(CH_3)_3Br(SO_3-NH_2)$ , leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, bildet feine, bei 186° schmelzende Nadeln. Pseudocumolsulfosäure,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], SO_3H[5])$ , wurde durch Behandeln von monobrompseudocumolsulfosaurem Natrium mit Ammoniak und Zinkstaub erhalten. Das Baryumsalz zeigt büschelig vereinigte, dünne Prismen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich; das Natriumsalz (+  $\frac{1}{2} H_2O$ ?) mikroskopische Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; das Amid,  $C_6H_2(-CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], SO_3[5]-NH_2)$ , feine, bei 172° schmelzende Pris-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1218.



men, leicht löslich in Alkohol. Es ist identisch mit dem aus Durol erhaltenen, bei 170 bis 172° schmelzenden Pseudocumolsulfamid. *Pseudocumenol*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_{[3]}, CH_3_{[4]}, OH_{[5]})$ , aus dem Natriumsalz durch Schmelzen mit KOH erhalten, ist fest, krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, aus Wasser in haarfeinen Nadeln, schmilzt bei 95° und siedet bei 230 bis 231°. Es liefert beim anhaltenden Schmelzen mit Kalihydrat eine *Oxyxylylsäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, COOH_{[4]}, OH_{[5]})$ , deren Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv violettblau färbt. Das *Dibrompseudocumenol* bildet lange, gelblichweiße, bei 152° schmelzende Nadeln. Das Pseudocumenol und das Dibrompseudocumenol erwiesen sich als identisch mit den schon von Edler <sup>1)</sup> dargestellten Verbindungen. *Dibrompseudocumol*,  $C_6H(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, CH_3_{[4]}, Br_{[5]}, Br_{[6]})$ , wurde durch Zusammenreiben von Monobrompseudocumol mit Brom in der Kälte und fractionirte Destillation des dabei resultirenden Gemenges von Mono-, Di- und Tribrompseudocumol erhalten. Der zwischen 292 und 300° übergehende Antheil wurde wiederholt aus Petroleumäther krystallisirt, wodurch das mitgelöste Tribrompseudocumol vollständig mit den ersten Krystallisationen entfernt wurde. Schliesslich krystallisirte ganz reines *Dibrompseudocumol*, welches bei 63 bis 64° schmilzt, bei 293 bis 294° siedet, im Uebrigen die von Schramm <sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften zeigte. *Dibrompseudocumolsulfosäure*,  $C_6(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, CH_3_{[4]}, Br_{[5]}, Br_{[6]}, SO_3H_{[2]})$ , entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf schmelzendes Dibrompseudocumol. Daneben bilden sich auch eine Monobrompseudocumolsulfosäure und Tribrompseudocumol. Das *Natriumsalz*, silberglänzende, wasserfreie Schuppen oder sternförmig vereinte, flache Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, ist selbst in siedendem Wasser äusserst schwer löslich. Das *Amid* bildet zarte, rhombische Blättchen, die über 250° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Natriumsalze resultirt mit Ammoniak und Zinkstaub *pseudocumolsulfosaures Natrium*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[3]}, CH_3_{[4]}, SO_3Na_{[2]})$ , welches in flachen Nadeln oder kleinen Blättchen krystallisirt. Das daraus

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 682. — <sup>2)</sup> Dieser JB. S. 643 f.

gewonnene *Amid*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], SO_2NH_2[2])$ , ist identisch mit dem zweiten aus Durol gewonnenen *Pseudocumolsulfamid*; es krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen, ist selbst in stark verdünntem Weingeist sehr leicht löslich und schmilzt bei  $113^\circ$ . Das *Pseudocumenol*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], OH[2])$ , aus dem Natriumsalz durch Kalischmelzung erhalten, bildet lange Nadeln, die bei  $62^\circ$  schmelzen. Es siedet bei  $232$  bis  $234^\circ$  und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium*,  $[C_6H(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], Br[5], SO_3Na[2])]_2 \cdot 3H_2O$ , welches aus dem Dibrompseudocumol neben dem Salz der dibromirten Sulfonsäure entsteht, krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen. *Amid*, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, lange, feine, bei  $158^\circ$  schmelzende Nadeln. Zinkstaub und Ammoniak verwandeln das Natriumsalz in das Salz der Pseudocumolsulfonsäure,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], SO_3H[2])$ . Durch Salzsäure wurde ein flüssiges *Monobrompseudocumol*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], Br[5])$ , abgespalten, welches, wie das feste, bei  $236$  bis  $238^\circ$  siedet, bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  nicht fest wird, und mit rauchender Schwefelsäure wieder die Sulfosäure der Formel  $C_6H(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], Br[5], SO_3H[2])$  liefert.

W. Kelbe und K. Pathe<sup>1)</sup> untersuchten die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *Pseudocumolsulfosäure* und das *Tetramethylbenzol*,  $C_6H_2(CH_3)_4[1, 2, 3, 4]$ . Die zu den Versuchen verwendete Pseudocumolsulfosäure schmolz ohne Zersetzung bei  $111$  bis  $112^\circ$ . Zu ihrer Charakterisirung wurden einige Salze und das Amid dargestellt. Das *Kaliumsalz*,  $C_6H_2(CH_3)_3SO_3K \cdot H_2O$ , bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, das *Silbersalz*,  $C_6H_2(CH_3)_3Ag \cdot H_2O$ , in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln; das *Amid*,  $C_6H_2(CH_3)_3SO_2-NH_2$ , krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Prismen und schmilzt bei  $175$  bis  $176^\circ$ . Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von Pseudocumolsulfosäure wird *Monobrompseudocumol* und *Monobrompseudocumolsulfosäure* er-

<sup>1)</sup> Ber 1886, 1546.

halten. Jenes,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], Br[5])$ , bildet glänzend weisse Blättchen, schmilzt bei  $73^\circ$  und siedet bei  $226$  bis  $228^\circ$ . *Monobromdinitropseudocumol*,  $C_6(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], Br[5], NO_2[3], NO_2[6])$ , entsteht durch Lösen von Brompseudocumol in gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure; es bildet in Alkohol schwer, in Benzol leicht lösliche, bei  $213$  bis  $214^\circ$  schmelzende, schwach gelbe, mikroskopische Tafelchen. *Monobromnitropseudocumol*,  $C_6H(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], Br[5], NO_2[3])$ , wird beim Lösen von Brompseudocumol in rauchender Salpetersäure in Nadeln erhalten, die bei  $191$  bis  $192^\circ$  schmelzen. Die *Monobrompseudocumolsulfosäure*,  $[C_6H(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], Br[5], SO_3H[6])], 3 H_2O$ , bildet farblose, breite, bei  $116^\circ C.$  schmelzende Nadeln; ihr *Natriumsalz* ( $+ H_2O$ ) weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Nadeln; das *Baryumsalz* ( $+ H_2O$ ) ein weisses, aus mikroskopischen Tafelchen bestehendes Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich; das *Silbersalz* grosse, weisse, perlmutterglänzende Blättchen; *Monobrompseudocumolsulfamid* lange, feine, zu Warzen vereinte, bei  $187$  bis  $188^\circ$  schmelzende Nadeln. Durch Zersetzen der Sulfosäure mit überhitztem Wasserdampf bei  $200$  bis  $215^\circ$  wird das isomere *Monobrompseudocumol*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[3], CH_3[4], Br[5])$ , als farbloses, bei  $226$  bis  $229^\circ$  siedendes Oel erhalten, welches beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wieder dieselbe Sulfosäure liefert. Isomeres *Monobromdinitropseudocumol*,  $C_6(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[4], Br[5], NO_2[3], NO_2[6])$ , analog der obigen Verbindung erhalten, bildet lange, schwach gelb gefärbte, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei  $180$  bis  $181^\circ$  schmelzende Nadeln. *Tetramethylbenzol*,  $C_6H_2(CH_3[1], CH_3[2], CH_3[3], CH_3[4])$ , entsteht beim Erhitzen des *Monobrompseudocumols* mit Jodmethyl und Natrium in Benzollösung im Autoclaven bei  $150^\circ$ . Die entstandenen Kohlenwasserstoffe werden fractionirt destillirt, und der bei  $170$  bis  $210^\circ$  siedende Antheil zur Reinigung in die Sulfosäure übergeführt. Das derart gewonnene *tetramethylbenzolsulfosaure Natrium*,  $C_6H(CH_3)_4 SO_3 Na \cdot H_2O$ , bildet in Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln. *Tetramethylbenzolsulfamid*,  $C_6H(CH_3)_4 SO_2-NH_2$ , ist in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht

löslich und krystallisirt in dicken, harten, zu Warzen vereinten, bei 177° schmelzenden Prismen. Das reine *Tetramethylbenzol*, aus dem Natriumsalz mit überhitztem Wasserdampf erhalten, bildet eine farblose, angenehm aromatisch riechende, zwischen 170 und 190° siedende Flüssigkeit. Das bei 73° schmelzende Brompseudocumol geht beim Lösen in rauchender Schwefelsäure in die *Monobrompseudocumolsulfosäure*,  $C_6H(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[6]})$ , über, welche mit 2 Mol. Wasser in harten, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Sulfamid* krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, glänzenden, büschelförmig vereinten, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln; das *Kaliumsalz* in farblosen Blättchen; das *Natriumsalz* in mikroskopischen Täfelchen; das *Kupfersalz* in schwach blau gefärbten Blättern; das *Baryumsalz* zeigt ein weißes Pulver. Die Salze sind sämmtlich in Wasser schwer löslich. Bei der Reduction des Natriumsalzes dieser *Monobrompseudocumolsulfosäure* mit Natriumamalgam entsteht die *Pseudocumolsulfosäure*,  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, CH_3_{[2]}, CH_3_{[4]}, SO_3H_{[6]})$ . Das *Baryumsalz* derselben bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, das *Natriumsalz* in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Silbersalz* ebenfalls schwer lösliche, weiße Blättchen. Das *Sulfamid*, durch Entbromen der Bromverbindung mit Natriumamalgam erhalten, ist in verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 178 bis 179° schmelzen.

Ad. Claus und Ad. Christ<sup>1)</sup> haben *gebromte p-Cymolsulfosäuren* dargestellt. Von den sechs nach der Benzolhypothese möglichen, einfach gebromten p-Cymolsulfosäuren entstehen zwei durch Sulfoniren des *o-Monobrom-p-cymols*, eine davon in sehr geringer Menge nur ein braunes, dickflüssiges Oel bildend, die andere, welcher die Formel  $C_6H_2(CH_3_{[1]}, C_3H_7_{[4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[6]})$  zukommt, in vorwiegender Menge auftretende in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend. Die wasserhaltige Säure schmilzt etwa bei 60° im Krystallwasser, die entwässerte Säure schmilzt bei 128°; sie ist in Wasser, Alkohol,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2162.

Aether, Eisessig leicht löslich. Die Salze besitzen bis auf das Silbersalz grosse Krystallisationsfähigkeit. Das *Sulfochlorid* wird aus Aether in grossen, farblosen, prismatischen, bei 82° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *Sulfamid* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Die Säure ist identisch mit der von Kelbe und Koschnitzky<sup>1)</sup> als  $\alpha$ -*Monobromcymolsulfosäure* bezeichneten Säure. Die Versuche, diese *Bromcymolsulfosäure* zu entbromen, um dadurch zu der *p-Cymol-m-sulfosäure* zu gelangen, hatten nicht sehr günstigen Erfolg; es waren sehr bedeutende Mengen Natriumamalgam nöthig, um nur einige Gramm der Säure zu entbromen. Bei dem umgekehrten Versuche, diese *p-Cymol-m-sulfosäure* in wässriger Lösung mit *Brom* zu behandeln, um *m-Monobromcymol* zu gewinnen, konnte kein ganz reines Product erhalten werden. Dasselbe destillirte ununterbrochen bei 220 bis 250° über. Der bei 220 bis 230° siedende Antheil wurde der Sulfonirung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen und dabei zwei neue, kaum krystallisirende Sulfonsäuren erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Eine weitere *Monobromcymolsulfosäure* wird bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *p-Cymol-m-sulfosäure* durch directe Bromirung gebildet. Sie krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 180° schmelzenden Blättchen und ist unzweifelhaft verschieden von der durch Sulfoniren des *o-Bromcymols* erhaltenen und oben beschriebenen *o-Monobrom-p-cymol-(5)-sulfosäure*. Hiernach tritt beim Bromiren der *Cymol-m-sulfosäure*, das Bromatom nicht in die *p*-Stellung, sondern in die *m*-Stellung der Sulfogruppe gegenüber, so dass in dieser Säure die *(5)-Monobrom-p-cymol-(3)-sulfosäure* repräsentirt sein wird.

W. Kelbe und M. Koschnitzky<sup>2)</sup> liessen *Brom* auf *p-Cymolsulfosäure* in wässriger Lösung bei 40 bis 50° einwirken. Es schied sich ein schweres Oel ab, welches von der wässrigen Lösung getrennt wurde. In dieser letzteren fand sich eine *Monobromcymolsulfosäure*, die als  $\beta$ -*Monobromcymolsulfosäure* bezeichnet wurde. Es wurden einige Salze und

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1732; auch dieser JB., weiter unten. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1730.

das Sulfamid dieser Säure dargestellt. Das *Baryumsalz*,  $\{[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3_{[1]}, \text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, \text{Br}, \text{SO}_3_{[2]})]_2 \text{Ba}\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln; das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3_{[1]}, \text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, \text{Br}, \text{SO}_3\text{K}_{[2]}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , farblose, leicht lösliche Nadeln; das *Kupfersalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{Br}, \text{SO}_3)]_2\text{Cu} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , hellblaue Nadeln; das *Sulfamid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{Br}, \text{SO}_2\text{NH}_2)$ , sternartig gruppirte, bei  $152^\circ$  schmelzende Nadeln. Aus dem Kaliumsalz liefs sich ein *Monobromcymol* als farbloses, bei  $225^\circ$  siedendes Oel abspalten, welches sich als das *zweite* Bromcymol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3_{[1]}, \text{Br}_{[2]}, \text{CH}_7_{[4]})$ , erwies. Das beim Bromiren der Cymolsulfosäure erhaltene schwere Oel giebt bei der Destillation mit Wasserdampf gewöhnliches *Monobromcymol*, welches, in rauchender Schwefelsäure gelöst, eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, als  *$\alpha$ -Monobromcymolsulfosäure* bezeichnete Säure liefert. Das *Calciumsalz* der letzteren bildet glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, ebenso das *Kaliumsalz*; das *Kupfersalz* bläulichweifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln; das *Sulfamid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{Br}, \text{SO}_2\text{NH}_2)$ , krystallisirt aus Wasser in feinen, bei  $187,5^\circ$  schmelzenden Nadeln. Die  *$\alpha$ -Monobromcymolsulfosäure* giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak eine Cymolsulfosäure, deren Amid bei  $145^\circ$  schmilzt. Danach ist diese Säure die bisher nicht bekannte zweite *Cymolsulfosäure* von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3_{[1]}, \text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, \text{SO}_3\text{H}_{[3]})$ . Die Constitution der beiden *Monobromcymolsulfosäuren* wird derart angenommen, dafs der  *$\beta$ -Säure* die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3_{[1]}, \text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, \text{Br}_{[5]}, \text{SO}_3\text{H}_{[2]})$  und der  *$\alpha$ -Säure* die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3_{[1]}, \text{C}_3\text{H}_7_{[4]}, \text{Br}_{[2]}, \text{SO}_3\text{H}_{[5]})$  zugeschrieben wird.

W. Kelbe und N. v. Czarnomski<sup>1)</sup> studirten die Einwirkung von Brom und Wasser auf die  *$\alpha$ -m-Isocymolsulfosäure* und suchten die Constitution der  *$\alpha$ -* und  *$\beta$ -m-Isocymolsulfosäure*<sup>2)</sup> aufzuklären. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der  *$\alpha$ -m-Isocymolsulfosäure* entstehen, neben Schwefelsäure und Bromwasserstoff,  *$\alpha$ -Monobrom-m-isocymol* und  *$\beta$ -Monobrom-m-isocymolsulfosäure* nach den Gleichungen:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{H} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{H}$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 235, 272. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 544 und f. 1884, 1338.

+  $\text{Br}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{Br}, \text{SO}_3\text{H}) + \text{HBr}$ . Bei der Bromirung darf die Temperatur  $40^\circ$  nicht übersteigen. Die von dem  $\alpha$ -Brom-m-isocymol getrennte  $\beta$ -Brom-m-isocymolsulfosäure wird in das *Bleisalz* übergeführt. Dasselbe,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrSO}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer, am leichtesten löslich in 50procentigem Alkohol und krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Das *Baryumsalz* bildet farblose, kleine Blättchen; das *Kupfersalz* (+  $4\text{H}_2\text{O}$ ) glänzende, grüne Blättchen; das *Kaliumsalz* (+  $\text{H}_2\text{O}$ ) weisse, lange, seidenglänzende Nadeln. Das *Sulfamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{Br}, \text{SO}_2\text{NH}_2)$ , durch Ueberführen des Kaliumsalzes mittelst Phosphorchlorid in das Sulfochlorid und Behandeln desselben mit Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen, undurchsichtigen, bei  $162^\circ$  schmelzenden Blättchen, aus 96procentigem Alkohol in grossen, durchsichtigen, breiten Nadeln.  $\alpha$ -Monobrom-m-isocymolsulfosäure wird durch Auflösen von  $\alpha$ -Brom-isocymol in dem anderhalbfachen Volum rauchender Schwefelsäure erhalten. Sie krystallisirt in dünnen, langen Nadeln, ist sehr hygroskopisch, schmilzt zwischen Fließpapier getrocknet bei  $65^\circ$ , über Schwefelsäure getrocknet erst bei  $126^\circ$ . Das *Baryumsalz* (+  $7\text{H}_2\text{O}$ ) krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln; das *Kupfersalz* (+  $7\text{H}_2\text{O}$ ) in kleinen grünen Warzen; das *Kaliumsalz* (+  $\text{H}_2\text{O}$ ) in kleinen Nadeln; das *Sulfamid* erscheint aus Alkohol in durchsichtigen, kleinen, bei  $170,5^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das reine  $\alpha$ -Monobromisocymol wird durch trockene Destillation von  $\alpha$ -bromisocymolsulfosaurem Ammonium erhalten; es bildet eine fast farblose, stark lichtbrechende, bei  $225^\circ$  siedende Flüssigkeit. *Dibromcymol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ , entsteht durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der  $\alpha$ -Bromcymolsulfosäure. Die Bromirung erfolgt hier erst bei einer Temperatur von  $80^\circ$ . Das reine Dibromcymol besitzt schwach gelbe Farbe, ist ziemlich stark lichtbrechend und siedet bei  $272$  bis  $273^\circ$ . Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha$ -monobromisocymolsulfosaures Natrium in alkoholischer Lösung wird  $\beta$ -cymolsulfosaures Natrium gebildet, welches in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Das *Baryumsalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in langen Nadeln; das



*Kupfersalz*,  $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu]_2 \cdot 7H_2O$ , in grün gefärbten Warzen. Das  $\beta$ -Cymolsulfamid,  $C_{10}H_{13}SO_2-NH_2$ , krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen Warzen, aus Wasser in kleinen Nadeln und schmilzt bei  $162^\circ$ . — Eine andere Reihe  $\beta$ -cymolsulfosaurer Salze wurde durch Lösen von *m*-Isocymol in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Die beiden hierbei entstehenden Sulfosäuren werden durch ihre Baryumsalze getrennt. Das Salz der  $\alpha$ -Säure löst sich viel schwieriger als das der  $\beta$ -Säure. Das  $\beta$ -cymolsulfosaure Baryum,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot 8H_2O$ , ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in Nadeln; das *Kupfersalz*  $(+ 3\frac{1}{2}H_2O)$  krystallisirt in zu Warzen vereinten grünen Nadeln; das *Natriumsalz*  $(+ 3H_2O)$  ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser löslich, es erscheint gleichfalls in Nadeln.  $\beta$ -Cymolsulfamid,  $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$ , wird durch Behandeln der freien Säure mit Phosphorchlorid und dann mit Ammoniak erhalten; es krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei  $162^\circ$  und ist mit demjenigen der entbromten Säure identisch. Das *Bleisalz*  $(+ 8H_2O)$  bildet weiße Blättchen; das *Calciumsalz*  $(+ 5\frac{1}{2}H_2O)$  weiße Nadeln. Bei der Bromirung von  $\beta$ -*m*-Isocymolsulfosäure entsteht eine Bromcymolsulfosäure, welche mit der durch Auflösen von  $\alpha$ -Bromcymol in Schwefelsäure gebildeten  $\alpha$ -Monobromcymolsulfosäure identisch ist. Sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden, durchsichtigen Prismen, deren Zusammensetzung der Formel  $C_6H_2(CH_3, C_2H_7, Br, SO_3H) \cdot 3H_2O$  entspricht. Nachdem die Constitution des  $\alpha$ -Bromcymols schon früher von Kelbe<sup>1)</sup> durch seine Ueberführung in Jacobsen's<sup>2)</sup> Brom-*m*-toluylsäure festgestellt war, wurde in gleicher Weise die Constitution des  $\beta$ -Monobromcymols zu ermitteln versucht. Durch Bromiren von  $\alpha$ -*m*-isocymolsulfosaurem Kalium wurde  $\beta$ -monobrom-*m*-isocymolsulfosaures Kalium erhalten, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen reines  $\beta$ -Bromcymol lieferte. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, bei  $224^\circ$  siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Beim Nitriren mit verdünnter Salpetersäure bei

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 446 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 786.

135° ging dasselbe in eine Brom-m-toluylsäure über, welche sich als identisch mit Jacobsen's<sup>1)</sup> *β-Monobromtoluylsäure* erwies.

H. E. Armstrong und W. O. Wynne<sup>2)</sup> setzten die Untersuchung von Armstrong und Graham<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Naphtalin* fort und studirten die Einwirkung von Chlorsulfosäure auf *Naphtalin-α-* und *β-sulfosäure*. Wenn 1 Mol. *Naphtalin* und 1 Mol. Chlorsulfosäure auf einander wirken, entsteht nur *Naphtalin-α-monosulfosäure*. Bei der Anwendung von 2 Mol. Chlorsulfosäure entsteht eine *Disulfosäure*, verschieden von den beiden Disulfonsäuren von Ebert und Merz<sup>4)</sup>, deren *Sulfochlorid* bei 184° schmilzt und welche mit Phosphorchlorid *γ-Dichlornaphtalin* giebt. Wahrscheinlich ist die Säure daher die *α<sub>1</sub>-α<sub>4</sub>-Modification*, sie wird als *γ-Naphtalin-disulfosäure* bezeichnet. Das *Blei-, Calcium- und Baryumsalz* ähneln den correspondirenden Salzen von Ebert und Merz' *β-Säure*; das *Kalium- und Natriumsalz* sind weniger löslich als die gleichen Salze von Ebert und Merz' *α-Säure*. *Naphtalin-(?)β-disulfosäure* entsteht bei der Einwirkung von 3 Mol. Chlorsulfosäure auf 1 Mol. *Naphtalin-β-monosulfosäure*. Das *Baryumsalz*  $C_{10}H_6(SO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , und das *Kaliumsalz* ähneln den correspondirenden *β-Monosulfaten*; das *Natriumsalz*,  $C_{10}H_6(SO_3Na)_2 \cdot 7H_2O$ , bildet lange Nadeln; das *Sulfochlorid* krystallisirt in kurzen, bei 128 bis 129° schmelzenden Prismen.

Dieselben<sup>5)</sup> berichteten über die Einwirkung von Brom auf *Naphtalinsulfosäuren*. Bei der Einwirkung von Brom auf das *Kaliumsalz* von Ebert und Merz' *Naphtalin-β-disulfosäure*<sup>6)</sup> erhielten Sie in gelben Tafeln krystallisirendes *dibromnaphtochinon-sulfosaures Kalium*,  $C_{10}H_3Br_2(O_2)SO_3K$ . Ein *isomeres*, in gelben Nadeln krystallisirendes Salz wurde aus der *α-Disulfosäure* von Ebert und Merz<sup>6)</sup> erhalten. *Naphtalin-β-monosulfosaures Kalium* wurde zuerst in das *Dibromsulfonat* von Jolin<sup>7)</sup> und weiter in

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 786. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 255. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 430 f.  
<sup>4)</sup> JB. f. 1875, 647; f. 1876, 669 ff. — <sup>5)</sup> Chem. News 54, 256. — <sup>6)</sup> JB. f. 1876, 671. — <sup>7)</sup> JB. f. 1877, 414.

*Tetrabromnaphtalinsulfonat*, gebromtes *Chinonsulfonat* und *Tetrabromnaphtochinon* verwandelt. Das  $\beta$ -Disulfonat (?) ergab anfangs ein, dem aus der  $\beta$ -Monosulfonsäure isomeres *Dibrommonosulfonat*, bei der weiteren Bromirung dieselben Producte wie diese Säure. *Naphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure* liefert als Hauptproduct der Bromirung *Dibromnaphtalin*. Das  $\gamma$ -Disulfonat gab bei der Bromirung *Dibrommonosulfonat*, *Dibromchinonsulfonat*, *Dibromnaphtochinon* und *Hexabromnaphtalin*. Hiernach scheint eine  $\alpha$ -Sulfogruppe leicht durch Brom ersetzt zu werden, dagegen widersteht eine  $\beta$ -Sulfogruppe der Ersetzung durch Brom, bis der Kern, in welchem sie sich befindet, der Oxydation unterliegt.

K. Arnell<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Monochlornaphtalin untersucht. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf  $\beta$ -Monochlornaphtalin ein, wohl aber ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Das Product wird in Wasser gegossen und die Lösung mit Bleicarbonat gesättigt. Man erhält ein schwer und ein leicht lösliches Bleisalz einer *Sulfosäure*. Diejenige des schwer löslichen Bleisalzes giebt ein in kleinen Tafeln krystallisirendes *Kaliumsalz* von der Formel  $C_{10}H_6ClSO_3K$ . Dasselbe geht durch Phosphorchlorid in das *Chlorür*,  $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ , über, welches aus Benzol in strahligen Prismen krystallisirt und bei 108,5 bis 109,5° schmilzt. Phosphorchlorid verwandelt dieses Chlorür in ein bei 135° schmelzendes *Dichlornaphtalin*. Die Säure des leicht löslichen Bleisalzes giebt ein in rhombischen Schuppen krystallisirendes *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_6ClSO_3K$ . Das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , ist schwer löslich und bildet perlmutterglänzende Schuppen. Das *Chlorid*,  $C_{10}H_6ClSO_2-Cl$ , krystallisirt in länglichen Nadeln, schmilzt bei 129° und wird durch Phosphorchlorid in ein bei 61,5° schmelzendes *Dichlornaphtalin* umgewandelt.

P. T. Clève<sup>2)</sup> berichtete über eine neue *Mononitronaphtalin- $\beta$ -sulfosäure*. Das *Natriumsalz* der *Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure* wurde zu dem Ende nitriert, aus dem Product das Baryumsalz dargestellt und dieses mit Wasser extrahirt. Das in den ersteren Krystallisationen

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2179.

dabei erhaltene Salz wurde in das Kalisalz verwandelt und dieses in das Chlorid übergeführt. Beim Umkrystallisiren des Chlorids wurden zwei Arten von Krystallen erhalten, die durch Schlämmen getrennt wurden. Die gröfseren Krystalle erwiesen sich als das Chlorid der Nitronaphtalin- $\beta$ -sulfosäure. Die kleineren, feineren, bei  $140^\circ$  schmelzenden Nadelchen gaben beim Kochen mit Wasser eine neue Säure, welche als  $\gamma$ -Mononitronaphtalinsulfosäure,  $C_{10}H_6(NO_2, SO_3H)$ , bezeichnet wurde. Sie ist eine leicht lösliche Masse von gelber Farbe, treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und bildet schwer lösliche Salze. Das *Kaliumsalz* bildet feine, biegsame Nadelchen, das *Silbersalz* wie das *Baryumsalz* (+  $3H_2O$ ) blaßgelbe Nadelchen, das *Bleisalz* (+  $3H_2O$ ) gelbliche Nadeln, das *Doppelsalz* mit *Bleiacetat*,  $C_{10}H_6(NO_2, SO_3-Pb-CO_2-CH_3)$ , weißliche Nadeln. Der *Aethyläther*,  $C_{10}H_6(NO_2, SO_3-C_2H_5)$ , krystallisirt in blaßgelben, feinen, in Alkohol schwer löslichen, bei  $114^\circ$  schmelzenden, das *Chlorid*,  $C_{10}H_6(NO_2, SO_2Cl)$ , in blaßgelben, bei  $139,5^\circ$  schmelzenden, das *Amid*,  $C_{10}H_6(NO_2, SO_2NH_2)$ , in feinen, langen biegsamen, bei  $225^\circ$  schmelzenden Nadeln.  $\gamma$ -Monoamidonaphtalinsulfosäure,  $C_{10}H_6(NH_2, SO_3H)$ , durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten, bildet kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln. Beim Erhitzen des  $\gamma$ -Mononitronaphtalinsulfochlorids mit Phosphorchlorid wurde ein in weißen, bei  $61^\circ$  schmelzenden Nadelchen krystallisirendes *Dichlornaphtalin* erhalten, welches demnach denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das aus der  $\delta$ -Nitronaphtalinsulfosäure erhaltene Dichlornaphtalin<sup>1)</sup>. Beide Nitronaphtalin- $\beta$ -sulfosäuren geben also dasselbe Dichlornaphtalin, wonach im einen oder anderen Falle eine molekulare Umlagerung angenommen werden muß.

H. E. Armstrong und S. Williamson<sup>2)</sup> untersuchten  $\alpha$ -Mononitro-,  $\alpha$ -Monobrom- und  $\alpha$ -Monochlornaphtalinsulfosäure. Sie fanden, daß  $\alpha$ -Mononitronaphtalinsulfosäure, welche Clève<sup>3)</sup> durch Behandeln von Nitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhalten hatte, ebenso leicht bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure oder von Chlorsulfonsäure entsteht. Das

<sup>1)</sup> JB. f. 1878, 857. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 256. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, 648.

*Kaliumsalz* ist gegen Brom sehr beständig, ein gut characterisirtes Product konnte bei dieser Reaction nicht erhalten werden. Bei der Destillation mit Kaliumdichromat und Salzsäure ergab es ein bei  $111^{\circ}$  schmelzendes *Monochlornitronaphtalin* und ein bei  $85^{\circ}$  schmelzendes *Dichlornitronaphtalin*. In analoger Weise wurde mittelst Kaliumdichromat und Bromwasserstoffsäure ein *Dibromnitronaphtalin* erhalten. Wird *Monobromnaphtalin* mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure sulfonirt, so entsteht neben der  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -*Bromnaphtalinsulfosäure* eine *isomere Säure*, deren Salze viel löslicher sind wie die der (1:4)-Säure, und deren *Sulfochlorid* in langen, bei  $151^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt. Beim Sulfoniren von *Monochlornaphtalin* mit Chlorsulfonsäure entsteht gleichfalls eine der (1:4)-Säure *isomere Säure*, deren Salze leicht löslich sind und deren *Sulfochlorid* kurze, dicke, bei  $127^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet. (1:4)-*Monochlornaphtalinsulfosäure* wird leicht von Brom, ebenso (1:4)-*Monobromnaphtalinsulfosäure* leicht von Chlor angegriffen; beide ergeben das bei  $67^{\circ}$  schmelzende (1:4)-*Monochlorbromnaphtalin* von Guareschi <sup>1)</sup>. Das Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf (1:4)-*Monobromnaphtalinsulfosäure* ist bei  $81^{\circ}$  schmelzendes *Dibromnaphtalin*, ein geringer Theil wird in *Dibromnaphtochinon-sulfonat* verwandelt.

O. N. Witt <sup>2)</sup> berichtete über eine Untersuchung der verschiedenen bekannten, vom  $\alpha$ -*Naphtylamin* sich ableitenden isomeren Sulfosäuren. Er unterwarf folgende drei Säuren, die von Piria <sup>3)</sup> durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitronaphtalin dargestellte *Naphtionsäure*, die von Neville und Winther <sup>4)</sup> durch Erhitzen gleicher Moleküle *Naphtylamin* und Schwefelsäure auf 180 bis  $200^{\circ}$  erhaltene *Monoamidonaphtalinsulfosäure* und schliesslich die aus *Naphtylamin* und überschüssiger Schwefelsäure bereitete *Naphtylaminsulfosäure* einer eingehenden Prüfung, wodurch die Identität dieser drei Säuren zweifellos nachgewiesen wurde. Ein gleiches Resultat lieferte die von Groth und Lehmann angestellte krystallographische

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 763. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 55. — <sup>3)</sup> JB. f. 1850, 500. — <sup>4)</sup> JB. f. 1880, 919 (Monoamidonaphtylsulfosäure).

Untersuchung der Natriumsalze der drei Säuren. Die Krystalle sind monosymmetrisch, Combination  $A = (100) \infty P \infty, i = (011) \cancel{P} \infty, m = (\bar{1}11) P$ . Für diese Säure schlägt Witt vor, den Namen *Naphtionsäure* beizubehalten. — In einer zweiten Abhandlung<sup>1)</sup> zeigte Er, daß bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Naphtylamin nicht diese *Naphtionsäure*, sondern eine *isomere* Säure erhalten wird. Scharf getrocknetes und gepulvertes salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin wurde portionsweise unter Eiskühlung in rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Reaktionsmasse auf Eis gegossen, die dadurch abgeschiedene rohe Säure abfiltrirt und durch das Calcium- und Natriumsalz gereinigt. Aus letzterem fällen Säuren die freie Säure in schneeweissen, käsigen Flocken aus. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sie besitzt die vierfache Löslichkeit der Naphtionsäure und ist im Gegensatz zu dieser wasserfrei. Ihr *Baryum*-, *Calcium*-, *Natriumsalz* sind sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiren in schneeweissen, perlmutterglänzenden, weichen Blättchen. Sie verwittern leicht und verlieren beim Stehen im Exsiccator schon ihr Krystallwasser, während die Salze der Naphtionsäure dasselbe erst über 100° C. verlieren. Für diese der Naphtionsäure isomere  $\alpha$ -Naphtylamin-sulfosäure schlägt Witt den Namen *Naphtalidinsulfosäure* vor. Als drittes *Isomere* bezeichnete Er schliesslich die von Clève<sup>2)</sup> durch Reduction derjenigen Nitronaphtalinsulfosäure, deren Chlorid bei 113° C. schmilzt, erhaltene *Amidonaphtalinsulfosäure*.

In einer dritten Abhandlung suchte O. N. Witt<sup>3)</sup> die durch Clève<sup>4)</sup> für die *Naphtionsäure* wahrscheinlich gemachte  $\alpha 1$ - $\alpha 2$ -Stellung auf anderem Wege zu bestätigen, von der Annahme ausgehend, daß bei dieser Constitution der Naphtionsäure die von ihr abgeleiteten Azokörper bei der Reduction die Sulfosäure des o-Naphtylendiamins liefern müßten, welche wiederum in Chinoxalinderivate überzugehen vermöchte. Zu dem Ende wurde das *Congoroth*, das Einwirkungsproduct von *Tetrazodiphenylchlorid* auf *Naphtionsäure*, durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniaka-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 578. — <sup>2)</sup> JB. f. 1875, 648 ff. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1719. — <sup>4)</sup> JB. f. 1876, 676.

lischer Lösung in *Diamidonaphtalinsulfosäure* übergeführt, und zur Umwandlung derselben in ein Chinoxalin die aus 7 g reinem Congoroth bereitete Sulfosäurelösung mit Essigsäure versetzt, bis fast zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 4 g *Phenanthrenchinon* in der nöthigen Menge Natriumdisulfitlösung unter Zusatz von Natriumacetat vermischt. Das in feinen citronengelben Nadeln ausfallende Product erwies sich als *Natriumsalz* einer *Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure*,  $C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$ , welches in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich ist. Die Krystalle verlieren schon unter  $100^\circ$  Krystallwasser, sind entwässert lebhaft orangegelb gefärbt. Verdünnte Säuren fällen aus der Salzlösung die freie Sulfosäure in orangerothern Flocken. Durch rauchende Salpetersäure wird eine *Nitrosulfosäure* erhalten, deren Salze amorph zu sein scheinen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz mit violetter Farbe, die violette Lösung wird beim Erhitzen gelb unter Bildung einer höher sulfirten Substanz. Bei der trockenen Destillation wird das Salz gespalten, das freie Chinoxalin sublimirt, welches sich als identisch erwies mit dem schon bekannten *Diphenylennaphtochinoxalin*. Die Entstehung dieses Chinoxalinderivats beweist, daß die bei Reduction des *Congoroths* entstehende Sulfosäure den o-Diaminen angehört, wodurch die Stellung der Seitenketten im Congoroth selbst präcisirt und die  $\alpha 1-\alpha 2$ -Stellung der *Naphtionsäure* bestätigt wird.

S. Forsling<sup>1)</sup> erhielt eine  $\beta$ -*Naphtylaminsulfosäure* durch Mischen von  $\beta$ -Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf  $140^\circ$ . Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weißen Nadeln. Das *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K$ , krystallisirt in mikroskopischen wasserfreien Nadelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Natriumsalz*,  $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na \cdot 4H_2O$ , verliert schon beim Stehen im Exsiccator das gesammte Wasser. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung von Alkohol und Aether, worin  $\beta$ -Naphtylaminsulfonsäure auf-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1715.



geschlämmt war, wurde eine *Diazoverbindung*,  $C_{10}H_6(SO_3)N_2$ , als mikrokristallinisches Pulver erhalten. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und Behandeln des Kalisalzes mit Phosphorchlorid liefs sich aus der Diazoverbindung ein bei 128 bis 129° schmelzendes  $\beta$ -*Chlornaphtalinsulfochlorid* erhalten, welches ohne Zweifel identisch ist mit dem von K. Arnell<sup>1)</sup> aus der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfonsäure hergestellten  $\beta$ -*Monochlornaphtalinsulfochlorid*, dessen Schmelzpunkt er auf 129° angiebt.

Nach J. E. Alen<sup>2)</sup> bildet sich  $\alpha$ -Oxazonaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure beim halbstündigen Erhitzen von  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -naphtalinsulfosäure (37 g) mit einer Lösung von 50 g Kali in Alkohol von 95 Proc. Das Product wird in kochendem Wasser gelöst, und so das *Kaliumsalz* der Oxazonaphtalinsulfosäure,  $(C_{10}H_6-SO_3=N)_2OK_2 \cdot H_2O$ , erhalten. Dasselbe ist in heifsem Wasser ziemlich löslich; es krystallisirt in rhombischen Tafeln. Das *Natriumsalz*,  $(C_{10}H_6-SO_3=N)_2ONa_2 \cdot 2H_2O$ , krystallisirt ebenfalls in Tafeln, die in Wasser ziemlich löslich sind. Das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_6-SO_3=N)_2OBa \cdot H_2O$ , ist ein wenig lösliches Krystallpulver. Das *Calciumsalz*,  $(C_{10}H_6-SO_3=N)_2OCa \cdot 2H_2O$ , bildet kleine, wenig lösliche Schuppen. Das *Bleisalz*,  $(C_{10}H_6-SO_3=N)_2OPb \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in mikroskopischen, wenig löslichen Tafeln. Die freie *Säure*, durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, erscheint in kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln, in Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

H. E. Armstrong und F. W. Streatfield<sup>3)</sup> wiederholten die Versuche von Armstrong und Graham<sup>4)</sup> über die Bromirung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure. Sie wiesen nach, dafs das Endproduct *Naphtochinonbromhydroxysulfonat*,  $C_{10}H_3Br(O_2)(OH)SO_3K$ , und nicht, wie früher angenommen, *Bromoxynaphtachinonsulfonat* ist. Das gelbe Nebenproduct, welches erhalten wird, ist *Dibromhydroxynaphtachinon*,  $C_{10}H_3Br_2(O_2)OH$ . Endlich als drittes Product wird noch *Tetrabromnaphtol* hierbei gebildet.

<sup>1)</sup> Dieser JB., S. 1578. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). —

<sup>3)</sup> Chem. News 54, 256. — <sup>4)</sup> Vgl. Armstrong, JB. f. 1882, 429 f.

Ad. Claus und O. Schmidt<sup>1)</sup> versuchten im Anschluß an die früheren Untersuchungen über die Naphtolmonosulfosäuren<sup>2)</sup> auch die Frage nach der Constitution der  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -disulfosäure mittelst der Phosphorpentachlorid-Reaction zu lösen. Wird  $\beta$ -naphtol- $\beta$ -disulfosaures Natrium mit Phosphorchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, so geht die Reaction nur bis zur Bildung von  $\beta$ -Naphtoldisulfochlorid, welches ein gelbrothes bis röthlichbraunes Oel bildet, ohne jede Spur von Krystallisationsfähigkeit. Dasselbe liefert ein ebenfalls nicht krystallisirendes Amid. Erhitzt man jedoch  $\beta$ -naphtol- $\beta$ -disulfonsaures Natrium mit mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid, so entstehen in vorwiegender Menge Phosphorsäureester. Erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr über 200° werden *Dichlornaphtol* und *Trichlornaphtalin* gebildet, denen *Di-* und *Tetrachlornaphtalin* in geringer Menge beigemengt sind. Das *Dichlornaphtol*,  $C_{10}H_7Cl_2.OH$ , krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das der  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -disulfonsäure entsprechende *Trichlornaphtalin*,  $C_{10}H_5Cl_3$ , ist in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich und krystallisirt in feinen weissen, bei 90° schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist weder identisch mit dem von Atterberg<sup>3)</sup> noch auch mit dem von Claus und Knyrim<sup>4)</sup> erhaltenen Trichlornaphtalin, welche letztere beide aber wahrscheinlich identisch sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,16 im geschlossenen Rohr auf 210° wird das neue Trichlornaphtalin leicht zu einer *Dichlorphtalsäure*,  $C_8H_4Cl_2O_4$ , oxydirt, welche nicht in feste krystallisirte Form übergeführt werden konnte, sondern eine hellgelbe, halbflüssige Masse von honigartiger Consistenz bildete. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Baryumsalz* krystallisiren gleichfalls nicht, das *Silbersalz* bildet einen in heißem Wasser ziemlich leicht löslichen, an der Luft sich schnell schwarz färbenden Niederschlag. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3172. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1604 und 1606. — <sup>3)</sup> JB. f. 1876, 406 f. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1606.

*Trichlornaphtalin* zunächst in *Trichlor- $\alpha$ -naphtochinon* übergeführt, welches aber leicht weiter zu einer *Monochlorphtalsäure* oxydirt wird. Dieses *Trichlor- $\alpha$ -naphtochinon* giebt mit Anilin ein *Dichlornaphtochinonanilid*,  $C_{10}H_7Cl_2O_2-NH-C_6H_5$ , welches in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und in dunkelrothvioletten, bei  $228^\circ$  schmelzenden Krystallblättchen sublimirt. Hierdurch steht fest, daß in dem *Trichlornaphtalin* kein Chloratom in  $\alpha$ -Stellung steht, sondern daß ihm die Stellung  $\beta_1$ - $\beta_2$ - $\beta$  zukommt.

Die Frankfurter Anilinfarbenfabrik von Gans und Comp.<sup>1)</sup> liefs sich ein Verfahren zur Darstellung einer  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -disulfosäure aus  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure patentiren. Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure wird die  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure in die Disulfosäure übergeführt, diese diazotirt und die Diazoverbindung langsam in siedendes Wasser mit 2 bis 3 Proc. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Nach beendeter Stickstoffentwicklung enthält die Lösung die freie  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -disulfosäure, welche entweder als Kaliumsalz abgeschieden, oder unmittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird. Die Säure bildet mit Diazoverbindungen eigenthümliche *Farbstoffe*.

Ad. Claus und P. Mielcke<sup>2)</sup> untersuchten  $\alpha$ -Naphthol-disulfosäure und  $\alpha$ -Naphtholtrisulfosäure zur Entscheidung der Frage, an welchen Stellen die Sulfogruppen bei Bildung der beiden Säuren in das  $\alpha$ -Naphthol eingetreten sind. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol mit dem fünffachen Gewicht rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemisch beider Sulfosäuren, die am leichtesten durch ihre Chloride getrennt werden. Die Reactionsmasse wird daher in Wasser gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, das so erhaltene Gemisch der rohen Kaliumsalze mit dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid auf  $150^\circ$  erhitzt und das Reactionsproduct mit Aether und Wasser behandelt. Das  $\alpha$ -Naphtholdisulfochlorid ist in Aether leicht löslich und bildet einen hell rothbraun gefärbten Syrup, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden

<sup>1)</sup> Dingl. pol. J. 260, 48 (Patent); Ber. (Ausz.) 1886, 277 (Patent). —

<sup>2)</sup> Ber. 1886, 1182.

konnte. Das  $\alpha$ -Naphtoltrisulfochlorid ist in Aether nur sehr wenig löslich und bildet kleine glänzende, farblose Krystallblättchen, die in Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich sind, nicht unzersetzt schmelzen. Um das  $\alpha$ -Naphtholdisulfochlorid in das entsprechende Trichlornaphtalin überzuführen, sind 3 Mol. Brom erforderlich. Das so erhaltene *Trichlornaphtalin* bildet farblose, in Chloroform, Aether und heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte  $82^\circ$ ; es ist identisch mit dem von Faust und Saame<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Chlornaphtalintetrachlorid erhaltenen Trichlornaphtalin. Anscheinend kommt ihm die Structur  $\alpha_1\text{-}\alpha_2\text{-}\beta$  zu, eine definitive Entscheidung darüber fehlt aber noch. Zur Darstellung des *Tetrachlornaphtalins* wird das  $\alpha$ -Naphtoltrisulfochlorid mit etwas weniger als dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid im geschlossenen Rohr auf  $210$  bis  $220^\circ$  erhitzt. Das Tetrachlornaphtalin wird derart in farblosen, federartig gruppirten Nadeln erhalten, die bei  $140^\circ$  schmelzen, es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Bei der Oxydation wird es in  $\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon übergeführt. Danach steht fest, daß im Gegensatz zum  $\beta$ -Naphtol die Sulfonirung beim  $\alpha$ -Naphtol an der gleichen Seite des Naphtalinkerns bis zur Substitution sämtlicher daselbst vorhandener Wasserstoffatome vor sich geht. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtoltrisulfochlorid mit überschüssigem Phosphorchlorid wird *Perchlornaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8$ , erhalten, welches feine farblose, bei  $202^\circ$  schmelzende Nadeln bildet.

Th. Carnelley und J. Schleselman<sup>2)</sup> berichteten über *Amidodiphenylsulfosäure* und vom *Diphenyl* sich ableitende *Azofarbstoffe*. Die *p*-Monoamidodiphenylsulfosäure wurde durch Erhitzen von *Monoamidodiphenyl* (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) auf  $130^\circ$  erhalten; sie ist unlöslich in Wasser und schmilzt unter Zersetzung über  $300^\circ$ . Das *Natriumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $[\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in ebenfalls in Wasser wenig löslichen nadel-

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 483 f. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 380.

förmigen Krystallen. Die von der Amidodiphenylsulfosäure abgeleiteten *Farbstoffe* wurden folgendermassen erhalten: Die Sulfosäure aus 2 g Amidodiphenyl wurde mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 20 ccm Wasser versetzt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumnitrit in 3 ccm Wasser diazotirt. Hierzu wurde dann allmählich eine alkalische Lösung des betreffenden Phenols gefügt, welche durch Lösen von 0,6 g *Phenol*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, oder von 1 g  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Naphtol* in 5 ccm Wasser unter Zusatz von  $3\frac{1}{2}$  g in möglichst wenig Wasser gelöstem Natriumcarbonat zu bereiten war. *Phenol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*,  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{Na}$ , ist ein bernsteingelber, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag, der Wolle und besonders Seide schön gelb färbt. Das *Baryumsalz* bildet einen gelbbraunen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. *Resorcin-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*,  $(\text{HO})_2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{Na}$ , ist ein tief ziegelrother, beim Trocknen gelbbraun werdender Niederschlag, der Wolle und Seide orangeroth färbt. Das *Baryumsalz* ist ein dunkelbrauner, unlöslicher Niederschlag. *Hydrochinon-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*,  $(\text{HO})_2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{Na}$ , ist auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, so dass der Farbstoff nicht in fester Form erhalten wurde. Die wässrige Lösung ist bernsteingelb und färbt Seide ebenso. Das *Baryumsalz* ist ebenfalls leicht löslich in Wasser.  $\alpha$ -*Naphtol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*,  $\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{Na}$ , ist ein tief röthlich brauner, fast schwarzer Niederschlag, färbt Wolle und Seide tief röthlich braun, und löst sich auch in kaltem Wasser.  $\beta$ -*Naphtol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*,  $\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{Na}$ , ist ein rother, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslicher, Wolle und Seide glänzend roth färbender Niederschlag. Das *Baryumsalz* bildet einen dunkelrothen, fast unlöslichen Niederschlag.

R. Otto und A. Rössing<sup>1)</sup> untersuchten das Verhalten der *Alkyldisulfide* und *Alkyldisulfoxyde* (*Ester der Thiosulfosäuren*) gegen Kaliumsulfid. Die Alkyldisulfide gehen beim Erhitzen mit

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3129.

einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung unter Bildung von Kaliumpolysulfid leicht und schnell in *Kaliummercaptide* über. So wird *Phenyldisulfid* in *Kaliumphenylmercaptid* übergeführt.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2 + 2\text{K}_2\text{S} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{—KS} + \text{K}_2\text{S}_2$ . Ebenso konnten *p-Tolyldisulfid*, *Benzyldisulfid*, *Aethyldisulfid*, *Amyldisulfid* zu den entsprechenden Mercaptiden reducirt werden. Kaliumdisulfid wirkt auf *Alkyldisulfide* in alkoholischer Lösung nicht ein. Während Kali die Ester der Thiosulfonsäuren in *sulfosaure Salze* und *Alkyldisulfid* spaltet, verseift Kaliumsulfid sie leicht zu Mercaptiden und *thiosulfosauren Salzen*. So ergab *Thiobenzolsulfosaure-Phenyläther* (*Benzoldisulfoxyd*) beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfid Aethyldisulfid und *benzolsulfosaures Kalium*. Ganz analog lassen sich auch *p-Thiotolylsulfosaure-Tolyläther* (*Toluoldisulfoxyd*) und *Thioäthylsulfosaure-Aethyläther* (*Aethyldisulfoxyd*) durch Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung verseifen.

R. Otto studirte im Verein mit C. Böttiger<sup>1)</sup> das Verhalten von *Sulfobenzid* und *Sulfotoluid* gegen schmelzendes *Kali*. Das Sulfobenzid zerfällt danach bei der Einwirkung von schmelzendem Kali unter Bildung von schwefligsaurem Salze im wesentlichen in Phenol und Diphenyl. Daneben entstehen in geringerer Menge Phenylsulfid, Phenylmercaptan und andere nicht definirbare Körper. Beim Schmelzen von *Sulfotoluid* mit Kali entstehen, analog dem Sulfobenzid, im Wesentlichen schweflige Säure, *p-Kresol* und *Diphenyl*.

R. Otto und J. Mühe<sup>2)</sup> haben *Sulfobenzid-m-monosulfosaure* untersucht. Die Säure entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Sulfobenzid und Schwefelsäurechlorhydrin auf 150°. Das Product wird in Wasser gegossen, in das Baryum- und Bleisalz übergeführt und aus letzterem die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Sulfobenzid-m-monosulfosaure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ , bildet eine faserig, krystallinische Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether wie Benzol unlöslich ist, unter 100° schmilzt und bei 120° 2½ Mol. Krystallwasser verliert. Das *Kaliumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) zeigt kleine, glänzende

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2425. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2417.

Blättchen; das *Natriumsalz* (+ 3 H<sub>2</sub>O) kleine, zu Warzen vereinte Nadeln; das *Calciumsalz* (+ 7 H<sub>2</sub>O) weisse, schwachglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen; das *Baryumsalz* (+ 4½ H<sub>2</sub>O) zu Warzen vereinte, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Bleisalz* (+ 3½ H<sub>2</sub>O) seidenglänzende Nadeln; das *Kupfersalz* (+ 7½ H<sub>2</sub>O) grünliche, blumenkohlartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Gebilde; das *Chlorid* in Alkohol und Benzol leicht lösliche, bei 98 bis 99° schmelzende weisse Nadeln oder Rhomben; das *Amid* kleine, fettglänzende, in Alkohol lösliche, bei 154° schmelzende Nadeln; das *Anilid* harte, in Benzol, Alkohol, Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 130 bis 131° schmelzende Warzen. Der *Aethyläther* entsteht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorid; er krystallisirt in glänzenden, bei 89° schmelzenden Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Der *Phenyläther* bildet kleine, weisse, undeutliche, bei 106° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Krystalle. Die Constitution der *Sulfobenzidmonosulfosäure* als Metasäure wurde dadurch nachgewiesen, dass das aus ihr entstehende Phenylsulfon sich als identisch herausstellte mit dem aus der *m-Benzoldisulfosäure* durch Erhitzen mit *Benzol* bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid sich bildenden *Phenylsulfon*. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig schwer löslich und krystallisirt in undeutlichen, mikroskopischen, bei 190 bis 191° schmelzenden Nadeln. Die *Sulfobenzidmonosulfosäure* giebt beim Behandeln mit Chlor, ebenso bei der Einwirkung von Phosphorchlorid gechlorte Benzole; Brom sowie nasgirender Wasserstoff wirken nicht ein; Kaliumpermanganat zerstört sie vollständig. Zu erwähnen ist noch, dass nach Messungen von Koebig das *Chloranhydrid* der *Benzol-m-disulfosäure* monosymmetrisch krystallisirt. Das Axenverhältniss ist:  $a : b : c = 1,1991 : 1 : 0,8688$ ;  $\beta = 85^\circ 44'$ ; die Krystalle sind dick, tafelförmig nach  $b (010) \infty P \infty$ ; die optische Axenebene ist  $b (010)$ .

R. Otto und A. Rössing<sup>1)</sup> erhielten *Sulfobenziddisulfosäure*

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3124.



durch Erhitzen von *Sulfobenzid* (1 Mol.) mit Schwefelsäurechlorhydrin (2 Mol.) auf 150 bis 160° nach der Gleichung  $C_{12}H_{10}SO_2 + 2SO_2(OH)Cl = C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2 + 2HCl$ . Es entsteht hierbei nur eine einzige Disulfosäure.' Die aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Sulfobenziddisulfosäure*,  $C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2$ , bleibt beim Stehen über Schwefelsäure als gelbliche, faserige, an der Luft zerfließliche Masse zurück; sie ist in Wasser, Alkohol leicht löslich, in Aether, Benzol unlöslich und bildet nur neutrale Salze, nämlich: *Kaliumsalz* (+H<sub>2</sub>O), in Wasser sehr leicht löslich, kleine glänzende Blättchen; *Natriumsalz* (+3H<sub>2</sub>O) leicht lösliche Blättchen; *Calciumsalz* (+6½H<sub>2</sub>O) leicht lösliche Blättchen; *Baryumsalz* (+5H<sub>2</sub>O) undeutliche, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle; *Kupfersalz* (+3½H<sub>2</sub>O) blaugrüne Warzen; *Bleisalz* (+3H<sub>2</sub>O) concentrisch gruppirte weiße Nadeln. Das *Chlorid* bildet in Wasser, Aether unlösliche, in Alkohol, Benzol leicht lösliche, kleine, fast fettglänzende, bei 175 bis 176° schmelzende Blättchen; das *Amid* in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether, Benzol fast unlösliche, bei 242° schmelzende Nadeln; das *Anilid* bei 212° schmelzende, glänzende, weiße Blättchen. Der *Aethyläther*, in geringer Menge bei Einwirkung von Natriumäthylat auf das *Chlorid* in siedendem Alkohol entstehend, hinterbleibt aus der ätherischen Lösung als eisblumenähnliche, bei 81 bis 82° schmelzende Masse; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und zerfällt schon beim Stehen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten. Bei der versuchten Ueberführung der Sulfobenziddisulfosäure in ihr Diphenylsulfon durch Erhitzen mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200° wurden meist harzige Producte erhalten, aus denen nur eine geringe Menge undeutlicher, bei 192 bis 193° schmelzender Krystalle abgeschieden wurden, die bei der Analyse für das *Diphenylsulfon*,  $SO_2 = (-C_6H_4-SO_2-C_6H_5, -C_6H_4-SO_2-C_6H_5)$ , annähernd stimmende Zahlen ergaben. Versuche, das *Sulfobenzid* in eine *Trisulfonsäure* überzuführen, hatten nur negatives Resultat.

Da für die *Sulfobenzidmonosulfosäure* <sup>1)</sup> die Constitution als Meta-säure,  $\text{SO}_3\text{H}_{[1]} = (-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}_{[3]})$ , nachgewiesen ist, läßt sich aus der Leichtigkeit, mit der diese Säure in die Disulfosäure übergeht sowie aus der Gleichwerthigkeit der beiden Phenylradicale im Sulfobenzid schließen, daß bei der Bildung der Disulfosäure aus der Monosulfonsäure die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  in das intacte Radical  $\text{C}_6\text{H}_5$  und zu der Gruppe  $\text{SO}_2$  in dieselbe Stellung tritt, wie die schon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach stellt die Säure wahrscheinlich die *m-Disulfosäure* des *Sulfobenzids*,  $\text{SO}_3\text{H}_{[1]} = (-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}_{[3]}, -\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}_{[3]})$ , vor.

F. Bender und G. Schultz <sup>2)</sup> berichteten über *Diamidostilben* und *Diamidostilbendisulfosäure*. Sie beobachteten bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf *p-Mononitrotoluol-o-sulfosäure*, wenn von Anfang an stark gekocht und Aetzlauge im Ueberschuß angewandt wurde, neben der Bildung der *Toluidindisulfosäure* das Auftreten einer neuen, in Wasser sehr schwer löslichen Säure. Die Bildung dieser Säure verläuft in zwei Phasen; es entsteht zunächst durch Einwirkung des Alkali auf die *p-Nitrotoluol-o-sulfosäure* ein schwer lösliches, braunroth gefärbtes Condensationsproduct, welches weiter durch den Zinkstaub zu der neuen Säure reducirt wird. Zu ihrer Darstellung wurden 50 g *p-Nitrotoluol-o-sulfosaures Natrium* in kochendem Wasser gelöst und unter Kochen 100 ccm Natronlauge von 33 Proc. NaOH zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich rothbraun färbte. Es wurde Wasser zugesetzt, allmählich 50 g Zinkstaub zugefügt und gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr roth sich färbte, sondern entfärbt blieb. Salzsäurezusatz schied die neue Säure ab. Dieselbe ist in Wasser fast unlöslich, sie bildet mikroskopische, lanzettförmige Nadeln, ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie erwies sich als *Diamidostilbendisulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2\text{H}_{[4]}, \text{SO}_3\text{H}_{[2]}, \text{CH}_{[1]}=\text{CH}_{[1]}, \text{SO}_3\text{H}_{[2]}, \text{NH}_2\text{H}_{[4]})\text{C}_6\text{H}_3$ . Wahrscheinlich wird aus der *p-Nitrotoluol-o-sulfosäure* zunächst eine Azo- oder eher noch eine Azoxystilbendisulfosäure gebildet, welche durch den Zinkstaub in die Amidosulfosäure verwandelt wird. In

<sup>1)</sup> Dieser JB. S. 1589. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 3234.

analoger Weise wurde *p*-Nitrotoluol in *Di-p-amidostilben* übergeführt, welches sich als indentisch erwies mit der von Klinger<sup>1)</sup> durch Reduction des durch Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol gebildeten Condensationsproductes mit Zinnchlorür erhaltenen und als *Diamidobenzyltoluol* bezeichneten Base. Das *Di-p-amidostilben* schmolz bei 227°, die *Acetylverbindung* bei 312°. Die aus der Diamidostilbendisulfosäure und ebenso die aus dem Diamidostilben hervorgehenden *Azofarbstoffe* haben die Eigenschaft, Pflanzenfasern direct im Seifenbade zu färben.

Ad. Claus und P. Stegelitz<sup>2)</sup> berichteten über das aus der *Chinolin-p-sulfosäure* entstehende *Betain* und stellten Doppelsalze desselben dar. *Chinolin-p-sulfobenzylbetain*,  $C_9H_6=N-SO_3-C_7H_7 \cdot 2H_2O$ , wird durch Digeriren von *Chinolin-p-sulfosaurem Silber* mit *Benzylchlorid* oder *-bromid* auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus Aether in grossen, glänzenden Krystallen, welche nach Messungen von J. Beckenkamp<sup>3)</sup> dem monosymmetrischen System angehören. (Axenverhältniss  $a : b : c = 0,8411 : 1 : 0,1778$ , gemessener Winkel  $\beta = 123^\circ 39'$ .) Mit Säuren im Ueberschuss bildet es unbeständige Salze. Aus dem Betain wird die Sulfosäure weder durch Alkalien, noch durch Aetzbaryt oder Silberoxyd, noch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr regenerirt. *Chinolin-p-sulfoäthylbetainjodjodkalium*,  $C_9H_6=N-SO_3-C_2H_5 \cdot KJ \cdot J_3$ , wird durch Einwirkung überschüssiger *Jodjodkaliumlösung* auf eine concentrirte wässerige Lösung des Betains erhalten in braunen, metallisch glänzenden Krystallnadeln. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle Jod, ebenso löst sich die Verbindung nur unter Zersetzung in Wasser. Die entsprechende *Bromverbindung* krystallisirt in prachtvollen, goldgelben Nadeln. *Chinolin-p-sulfobenzylbetainjodjodkalium*,  $C_9H_6=N-SO_3-C_7H_7 \cdot KJ \cdot J_3$ , in analoger Weise erhalten, bildet bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln, die bei 100° 1 Atom Jod abgeben. Die entsprechende *Bromverbindung* bildet kleine, gelbe, sehr leicht veränderliche Nadelchen. Auch *Chinolin-p-sulfosäure* selbst giebt mit *Jodjodkalium* eine Doppel

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 615 (Toluylenamin). — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 920. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 159.

verbindung, welche in prachtvoll grün, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben verlieren bei 100° nur Wasser und geben erst bei 200° Jod ab. Die Analyse führte zu einer Formel  $(C_9H_6=N-SO_3H)_{16} \cdot 4 K J \cdot J_5 \cdot 6 H_2O$ . Mit *Quecksilberchlorid*, *Cadmiumchlorid* etc. geben die *Betaine* der *Chinolin-p-sulfosäure* krystallinische Verbindungen. *Chinolin-p-sulfoäthylbetain-Quecksilberchlorid*,  $C_9H_6=N-SO_3-C_2H_5 \cdot Hg Cl_2$ , bildet, aus Wasser krystallisirt, lange, farblose Nadeln, die noch nicht bei 250° schmelzen.

Ad. Claus und P. Küttner<sup>1)</sup> versuchten vergeblich, *Betaine* der *Chinolin-o-sulfosäure* darzustellen. Jodäthyl, überhaupt Halogenalkyle, wirken auf das trockene Silbersalz der *Chinolin-o-sulfosäure* erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° ein. Das Product war aber nicht, wie erwartet wurde, das Betain, sondern *Chinolin-o-sulfosäure-Aethyläther*, welcher in farblosen, zu Büscheln gruppirten, bei 66° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich ist. Alle Versuche, den Aether zu dem isomeren Betain umzulagern, sind erfolglos geblieben. Während die *Chinolin-p-sulfosäure* (S. 1592) nur *Betaine*, keine Ester bildet, vermag demnach die isomere *Chinolin-o-sulfosäure* keine *Betaine*, sondern nur Ester zu bilden. Während ferner das Chlorid der *Chinolin-p-sulfosäure* nicht erhalten werden konnte, bildet sich das *Chlorid* der *Chinolin-o-sulfosäure*,  $C_9H_6=N-SO_2Cl$ , leicht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure. Dasselbe zeigt in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, farblose Krystallnadeln, welche bei 124° schmelzen und von Wasser nur langsam zersetzt werden.

Dieselben<sup>2)</sup> berichteten ferner über die Einwirkung von Brom auf *Chinolinsulfosäuren*. Läßt man Brom in der Kälte in eine wässrige Lösung von *Chinolin-o-sulfosäure* eintropfen, so wird auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom aufgenommen; es scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher ein sehr wenig beständiges Additionsproduct von Brom an Chinolin-o-

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 925. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2882.

sulfosäure zu sein scheint. Reagirt aber Brom bei Wasserbadtemperatur auf die Säure, so werden 3 Mol. Brom aufgenommen; das Reactionsproduct ist *Tribromchinolin*,  $C_9H_4Br_3N$ . Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei  $198^\circ$  schmelzen, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Auf die *Chinolin-p-sulfosäure* wirkt Brom in der Kälte derart ein, daß 2 Mol. davon aufgenommen werden, und ein *Dibromchinolin*,  $C_9H_5Br_2N$ , gebildet wird, welches aus Aether krystallisirt, lange, farblose, bei  $124^\circ C$ . schmelzende Krystallnadeln bildet. Bei der Oxydation liefert dieses Dibromchinolin eine *Monobrompyridindicarbonsäure*, woraus folgt, daß in diesem *Dibromchinolin* ein Bromatom am Benzolkern und das andere am Pyridinkern, und zwar in der  $\gamma$ -Stellung, angelagert ist. Läßt man 3 Mol. Brom im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur auf *Chinolin-p-sulfosäure* einwirken, wird ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei  $170^\circ$  schmelzendes *Tribromchinolin* erhalten. Dasselbe ist aber unzweifelhaft verschieden von dem aus der *Chinolin-o-sulfosäure* erhaltenen *Tribromchinolin*. Concentrirte rauchende Salpetersäure wirkt bei  $100^\circ$  nicht auf *Chinolin-o-sulfosäure* ein, sondern erst bei  $160^\circ$  im geschlossenen Rohr; es wird hierdurch *o-Mononitrochinolin* gebildet, welches aus Alkohol in feinen, farblosen, bei  $98^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. In diesem Falle ist also mit Sicherheit nachgewiesen, daß beim Verdrängen der Sulfogruppe die eintretende Nitrogruppe in den Chinolinkern glatt an die Stelle tritt, welche vorher die Sulfogruppe eingenommen hatte.

W. La Coste und Fr. Valeur<sup>1)</sup> stellten *Chinolindisulfosäuren* und Derivate dar. Chinolinmonosulfosäure wurde zu dem Ende mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 18 Stunden hindurch auf  $250^\circ$  erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser gekocht, mit Kalkmilch gesättigt und die Kalksalzlösung mit Baryumacetat behandelt. Beim Kochen der Baryumsalzlösung fällt das eine Baryumsalz aus, das andere kry-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 995.

stallisirt erst beim Erkalten aus der Lösung aus. Die Baryumsalze geben mit Schwefelsäure die freien Säuren; die Säure, deren Baryumsalz leicht löslich ist, wird mit  $\alpha$ -Chinolindisulfosäure, diejenige, deren Baryumsalz schwer löslich ist, mit  $\beta$ -Chinolindisulfosäure bezeichnet.  $\alpha$ -Chinolindisulfosäure,  $C_9H_5N(SO_3H)_2 \cdot 3H_2O$ , krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind. Das Baryumsalz ( $+3H_2O$ ) bildet farblose, kurze, feine Nadeln.  $\alpha$ -Oxychinolinsulfosäure,  $C_9H_5N(OH)SO_3H \cdot H_2O$ , wird durch Schmelzen von  $\alpha$ -chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetznatron bei  $160^\circ$  und Zersetzen des Productes mit Schwefelsäure erhalten. Die neue Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt in hellgelben Flocken.  $\alpha$ -Dioxychinolin,  $C_9H_5N(OH)_2$ , erhält man durch Schmelzen von  $\alpha$ -chinolindisulfosaurem Kalium mit der fünffachen Menge Aetznatron bei  $260^\circ$ . Die Base ist in Aether leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen weissen Nadeln, die sich an der Luft bald oxydiren und gelb färben. Mit Säuren bildet sie sehr beständige Salze.  $\beta$ -Chinolindisulfosäure  $[C_9H_5N(SO_3H)_2]_2 \cdot 3H_2O$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln. Das Baryumsalz ( $+2H_2O$ ) bildet ein weisses amorphes Pulver.  $\beta$ -Oxychinolinsulfosäure,  $C_9H_5N(OH)SO_3H \cdot H_2O$ , in analoger Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung erhalten, krystallisirt in schönen gelben Blättchen. Die Methode der Gewinnung von  $\beta$ -Dioxychinolin weicht etwas von derjenigen der  $\alpha$ -Verbindung ab.

---

### Organometallverbindungen.

O. Wallach <sup>1)</sup> stellte *fluorirte Kohlenwasserstoffe* der *aromatischen Reihe* dar, durch Zusammenbringen der betreffenden *Diazoamidverbindungen* mit wässriger *Fluorwasserstoffsäure*.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 235 255.

*Fluorbenzol*,  $C_6H_5Fl$ , wurde aus *Benzoldiazopiperidid*<sup>1)</sup> und Fluorwasserstoffsäure erhalten. Da dasselbe sehr flüchtig ist, muß mit besonderen Kühlvorrichtungen gearbeitet werden. Es siedet bei 84 bis 85°, hat bei 20° das spec. Gewicht 1,024, riecht ähnlich wie Benzol und Chlorbenzol. In geringerer Menge entsteht Fluorbenzol beim Erwärmen von *fluorwasserstoffsauerm Diazobenzol* mit rauchender Flufssäure. *p-Fluortoluol*,  $C_6H_4(CH_3)Fl$ , wurde in analoger Weise aus dem *Toluol-p-diazopiperidid* erhalten; es siedet bei 116 bis 117° und riecht ähnlich wie Benzonitril. Bei der Oxydation mit Chromsäure im geschlossenen Rohr bei 160° geht es in bei 181 bis 182° schmelzende *Fluorbenzoësäure* über. *p-Fluornitrobenzol* aus *Mononitrobenzol-p-diazopiperidid* erhalten, bildet eine schwere, nach Bittermandelöl riechende, in Wasser untersinkende, bei 204 bis 206° siedende Flüssigkeit, die schon bei 0° fest wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 23 bis 24°, das spec. Gewicht des geschmolzenen p-Fluornitrobenzols ist 1,326. Zu demselben Fluornitrobenzol gelangt man auch durch directes Nitriren von *Fluorbenzol*. *m-Fluoranilin*,  $C_6H_4(Fl, NH_2)$ , entsteht aus *Acetamidobenzol-p-diazopiperidid* und Flufssäure; es ist eine ölige, dem Anilin ähnlich riechende, in Wasser schwer lösliche und darin untersinkende Flüssigkeit. *p-Fluoranilin*, durch Reduction des *p-Fluornitrobenzols* mit Stannochlorid und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten, bildet eine ölige, in Wasser etwas lösliche, wie Anilin riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,153 bei 25° und dem Siedepunkt 185 bis 189°. Die *Salze* des p-Fluoranilins krystallisiren leicht, das Sulfat bildet kleine Krystallschüppchen, *Nitrat* und *Chlorhydrat* grofse, wohl ausgebildete Krystalle, das *Platinsalz* feine, gelbe Nadelchen. *p-Fluoranilin* giebt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein krystallinisches, in kaltem Wasser kaum lösliches, in Alkohol leicht lösliches *Acetfluoranilid*. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Ersetzung von Wasserstoff durch *Fluor* den Siedepunkt der Verbindung sehr wenig, das specifische Gewicht aber sehr erheblich verändert.

---

<sup>1)</sup> Aus Diazobenzolchlorid und Piperidin.



H. Stolte<sup>1)</sup> beschrieb organische *Selenverbindungen*. *Selencyansäure-Methyläther*,  $\text{CH}_3\text{SeCN}$ , wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf in Methylalkohol gelöstes *Kaliumselencyanid* erhalten. Es ist ein in Wasser unlösliches, darin untersinkendes, leicht bewegliches, schwach gelb gefärbtes, bei  $158^\circ$  siedendes Oel von intensiv widerwärtigem Geruch. Versuche, den Selencyansäure-Methyläther zu polymerisiren, führten nicht zum Ziel. *Selencyanursäure-Trimethyläther*  $(\text{CNSeCH}_3)_3$  wurde daher durch Einwirkung von *Natriumselenid* auf Cyanurchlorid dargestellt. Das Reactionsproduct schied auf Zusatz von Säure eine röthlich gefärbte amorphe Substanz ab, welche sich als *Selencyanursäure* erwies. Die schwach alkalische Lösung der Säure gab beim Stehen mit *Jodmethyl* den Selencyanursäure-Methyläther, welcher sich aus der Lösung in gelben, bei  $174^\circ$  schmelzenden Flocken abschied. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak spaltet er sich in Melamin und Selenmercaptan. *Monophenylselenharnstoff*,  $\text{NH}_2\text{—CSe—NHC}_6\text{H}_5$ , entstand beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Benzollösung von *Phenylcyanid*. Er bildet weisse, bei  $182^\circ$  schmelzende Krystalle. *Diphenylselenharnstoff* durch Erwärmen der Monoverbindung mit Anilin zu erhalten, gelang nicht.

A. Polis<sup>2)</sup> setzte seine Arbeit über *aromatische Siliciumverbindungen*<sup>3)</sup> fort. Für die Darstellung von *Siliciumtetraphenyl* ergab sich, daß ein kleiner Ueberschuß von Siliciumchlorid direct ein sehr reines Siliciumtetraphenyl in fast theoretischer Menge resultiren läßt, daß ferner der Zusatz von Essigäther durch Hinzufügen einer kleinen Menge Siliciumtetraphenyl ersetzt werden kann. Nach Messungen von Arzruni gehören die Krystalle dem tetragonalen System an ( $a:c=1:0,43969$ ). *Siliciumtetraphenyl* hat das spec. Gewicht 1,078 bei  $20^\circ$ , schmilzt bei  $233^\circ$ , ist in Aether, Alkohol schwer löslich, leichter in Chloroform, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, am leichtesten in Chlorbenzol und heißem Benzol. Es löst sich unverändert in concentrirter heißer Schwefelsäure; rauchende Schwefelsäure bildet Sulfonsäuren; Salzsäure wirkt nicht ein.

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1577. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1012. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1611.

Bei der Einwirkung von Brom (4 Mdl.) auf Siliciumtetraphenyl (1 Mol.) in Chloroformlösung wurden neben Monobrombenzol zwei Producte erhalten, ein bromhaltiges, welches noch nicht näher untersucht wurde und ein bromfreies, welches sich als eine *Trisilicobenzoylkieselsäure*,  $\text{Si O}_3 (\text{OSiC}_6\text{H}_5)_3 \text{OH}$ , erwies. Dieselbe stellte ein weißes, lockeres, nicht schmelzendes und nicht flüchtiges Pulver vor, leicht löslich in Aether, Chloroform, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Es löst sich in concentrirter Kalilauge, ohne beim Ansäuern mit Salzsäure wieder auszufallen. Salze der Säure darzustellen gelang nicht. *Siliciumtetranitrophenyl*,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_4$ , wurde durch Nitriren von Siliciumtetraphenyl (10 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (60 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (80 Thln.) unter Eiskühlung erhalten. Es ist ein schwach gelb gefärbtes, zwischen  $93$  und  $105^\circ$  schmelzendes Pulver, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Siliciumtetraphenyl* wird je nach den angewandten Mengenverhältnissen *Tri-* oder *Diphenylsiliciumchlorid* erhalten. 1)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si} + \text{PCl}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{PCl}_3$ , 2)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si} + 2\text{PCl}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{PCl}_3$ . *Triphenylsiliciumchlorid* (*Silicotriphenylcarbinolchlorid*),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ , krystallisirt aus Ligroin in kleinen farblosen Krystallen, die an der Luft schwach rauchen, bei  $88$  bis  $89^\circ$  schmelzen, unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren, bei gewöhnlichem Druck destillirt sich zersetzen, in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind und sich in absolutem Alkohol unter Bildung des entsprechenden Esters lösen. *Diphenylsiliciumchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , bildet eine farblose, unter einem Druck von  $90$  mm bei  $230$  bis  $237^\circ$  siedende Flüssigkeit. *Silicotriphenylcarbinol*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ , durch Kochen des Chlorids mit Wasser unter Ammoniakzusatz gewonnen, bildet farblose, durchsichtige, bei  $139$  bis  $141^\circ$  schmelzende, unzersetzt destillirbare, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche Krystalle. *p-Siliciumtetratolyl*,  $(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{Si}$ , dessen Darstellung schon früher (l. c.) angegeben, bildet durchsichtige, farb-

lose Krystalle vom spec. Gewicht 1,0793 bei 20° und dem Schmelzpunkt 228°, welche nach Messungen von Arzruni dem monosymmetrischen System angehören (Axenverhältniss  $a : b : c = 1,12616 : 1 : 0,94196$ , gemessener Winkel  $ac (\beta) = 71^\circ 9\frac{1}{2}'$ ). Es ist in Aether schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sehr leicht in Benzol, siedet unzersetzt bei 450° und zersetzt sich mit rauchender Salpetersäure in Kieselsäure und p-Dinitrotolnol. *m-Tetratolylsilicium* analog der p-Verbindung erhalten, bildet lange, prismatische, nach Messungen von Arzruni monosymmetrische Krystalle vom spec. Gewicht 1,1188 bei 20° und vom Schmelzpunkte 150,8°. Es siedet unzersetzt über 550°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroläther, Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. *Siliciumtetrabenzyl*,  $(C_6H_5-CH_2)_4Si$ , dessen Darstellung auch schon früher angegeben, krystallisirt in grossen, farblosen, nach Messungen von Arzruni monosymmetrischen Krystallen vom spec. Gewichte 1,0776 bei 20°. Es schmilzt bei 127,5°, siedet über 550° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heissem Benzol und Chloroform.

J. H. Gladstone und A. Tribe<sup>1)</sup> stellten im Verfolg Ihrer<sup>2)</sup> Studien über Aluminiumalkohole *Aluminium-o-kresylate* dar und untersuchten ihre Zersetzungsproducte durch Hitze. *o-Kresol* wurde mit einem Ueberschuss dünner Aluminiumfeile gekocht und das Product durch ein Drahtnetz filtrirt, wonach es beim Erkalten zu einer schwarzen, glasigen Masse erstarrte. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:  $6 C_7H_7-OH + 2 Al = Al_2(C_7H_7O)_6 + 3 H_2$ . Der *Aluminium-o-kresyläther* löst sich leicht in Benzol zu einer dunkelgrünlichen Flüssigkeit, welche sich an der Luft zersetzt; ebenso wird er durch Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Thonerdehydrat zerlegt. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur zerfällt er in Aluminium, etwas theerige und kohlige Substanz und ein dunkelbraunes, flüssiges

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 25. — <sup>2)</sup> JB. f. 1876, 329; f. 1880, 379; f. 1881, 889; f. 1882, 1035 ff.

Destillat. Das Destillat wurde fractionirt und in drei zwischen 140 und 200°, zwischen 200 und 300° und über 300° siedende Fractionen getrennt. Die zwischen 140 und 200° siedende Fraction bestand der Hauptsache nach aus zurückgebildetem o-Kresol. Aus der zwischen 200° und 300° siedenden Fraction wurde eine farblose, mäßig bewegliche, zwischen 272° und 278° siedende Flüssigkeit heraus fractionirt, deren Geruch dem des p- und m-Kresyläthers sehr ähnelte. Die Annahme lag nahe, daß o-Kresyläther vorlag. Aus dem über 300° siedenden Antheil wurde eine geringe Menge einer in farblosen Tafeln krystallisirenden Substanz abgeschieden, deren Analyse zu der Formel  $C_{15}H_{14}O$  führte. Der Körper ist entweder identisch oder isomer mit den aus dem Aluminium-p- und m-kresylat erhaltenen sogenannten Ketonen. — Die Einwirkung von Hitze auf *Aluminium-o-kresylat* verläuft im Allgemeinen in gleicher Weise wie beim p- und m-Kresylat<sup>1)</sup>. Auch hier wird *Kresylalkohol* resp. *Kresyläther*, und neben anderen nicht isolirten Producten ein krystallisirter Körper von der Formel  $C_{15}H_{14}O$  gebildet. — Insofern ist nur eine Verschiedenheit bei der Einwirkung von Hitze auf die Aluminiumkresylate vorhanden, als die Zersetzung bei den verschiedenen Verbindungen bei sehr verschiedenen Temperaturen erfolgt, und ebenso die Isomeren dabei sehr verschiedene Mengen an sogenannten Ketonen ergeben.

E. A. Letts und N. Collie<sup>2)</sup> berichten über eine neue Methode zur Darstellung von *Zinntetraäthyl*. Sie erhielten bei der Darstellung von *Zinkäthyl* nach der Methode von Gladstone und Tribe<sup>3)</sup> als Nebenproduct Zinntetraäthyl und suchten auf diese Entdeckung eine einfachere Methode zur Darstellung des Zinntetraäthyls zu gründen. Ein Versuch zeigte, daß auch bei einer zinnreichen Zinklegirung beträchtliche Mengen von Zinntetraäthyl erhalten wurden, und fanden Sie, daß stets ungefähr 50 Proc. des Zinns in Zinntetraäthyl umgewandelt wurden, wenn der Gehalt des Zinks an Zinn nicht über 20 bis 60 Proc. hinaus-

---

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 1037 u. 1040. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 41. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 135.

ging. Sie fanden ferner, daß eine Legirung von *Zink* und *Zinn* nicht nothwendig vorhanden zu sein braucht. Jodäthyl wirkte auf eine mit gepulvertem Zinn versetzte *Zinkkupferverbindung* ebenfalls unter Bildung von *Zinntetraäthyl* ein. Dagegen scheint zu dessen Bildung die anfängliche Bildung von *Zinkäthyljodid* nöthig zu sein. Beim Erhitzen des letzteren mit dem halben Gewicht gepulverten Zinns destillirte fast reines *Zinntetraäthyl* über. Wenn auch die Bedingungen nicht vollständig festgestellt sind, wie die größtmögliche Ausbeute an Zinntetraäthyl zu erhalten, so steht doch fest, daß man anfangs suchen muß, durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Zinkkupferverbindung die größtmögliche Ausbeute an Zinkäthyljodid zu erhalten, welches dann mit gepulvertem Zinn auf 150 bis 160° erhitzt wird, bis die Reaction beendet ist. Bei der Untersuchung der Einwirkung von *Jodäthyl* auf *Wismuth*-, *Aluminium*-, *Antimon*- und *Blei*-haltiges *Zink* wurde keine Spur einer Organometallverbindung erhalten, was sich wohl daraus erklärt, daß *Zinntetraäthyl* bei höheren Temperaturen beständig ist, während die Organometallverbindungen von Wismuth, Aluminium, Antimon, Blei sich bei höherer Temperatur zersetzen.

S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über *Platinbasen*. Vom *Pyridin* ausgehend stellte Er folgende Salze dar: *Silberpyridinnitrat*,  $(\text{Ag} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{NO}_3$ , und  $(\text{Ag} \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{NO}_3$ . Das erstere wird aus einer mit 4 Mol. *Pyridin* versetzten Silbernitratlösung durch Aether ausgefällt, es bildet weiße Nadeln, welche bei 100° 2 Mol. *Pyridin* verlieren. Letzteres krystallisirt aus einer Lösung von 5 Thln. Silbernitrat in 10 Thln. *Pyridin* nach längerem Stehen anscheinend in Rhomboëdern aus. *Cupriddipyridinsulfat*,  $(\text{Cu} \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SO}_4$ , wird aus einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung mit überschüssigem *Pyridin* als tiefblauer, krystallinischer, bei 100° 3 Mol. *Pyridin* verlierender Niederschlag erhalten. *Cupriddipyridindithionat*,  $(\text{Cu} \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{S}_2\text{O}_6$ , entsteht, wenn die dunkelblaue Lösung von 5 g Kupfervitriol in 7 g *Pyridin* und 50 ccm Wasser mit 5,5 g Natrium-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 489.

dithionat versetzt wird; es fällt in prächtigen, blauen rhombischen Tafeln nieder und zersetzt sich langsam an der Luft. *Platosemidipyridinchlorid*,  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm kaltem Wasser mit einer Lösung von 3,7 g Pyridin in 25 ccm Wasser erst nach längerem Stehen aus als schwefelgelber krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in rhombischen Tafeln krystallisiert. Isomer mit ihm ist das *Platopyridinchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$ , welches durch Erhitzen von dem unten beschriebenen Platodipyridinchlorid mit überschüssiger Salzsäure erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser noch weniger löslich als das Platosemidipyridinchlorid, aus heißer wässriger Lösung krystallisiert es in sternförmig gruppirten, spitzgezahnten Nadeln. *Platodipyridinchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid resp. Platopyridinchlorid in wässrigem Pyridin und wird aus dieser Lösung durch Alkohol und Aether als weißes Krystallpulver gefällt. Die wässrige Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen chamoisgefärbten Niederschlag von *Platodipyridinchlorid-Platinchlorür*,  $(\text{Pt} \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ . *Platopyridinamminchlorid*  $\alpha$ ,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ , wurde nicht in reinem Zustande erhalten; es bildet mit *Platinchlorür* flache, lange, glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem aber deutlichem Dichroismus. *Platopyridinamminchlorid*  $\beta$ ,  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , durch Lösen von Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin und Fällen mit Weingeist erhalten, bildet schneeweiße, zu Rosetten, Sternen vereinte Krystallaggregate; es giebt mit *Platinchlorür* ein aus blafschamois gefärbten Prismen bestehendes charakteristisches Salz. — *Aethylaminsalze*: *Platosemidiäthylaminchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 30 ccm wässrigem *Aethylamin* (33 procentigem), es scheidet sich in blafs gelben Krystallwarzen ab, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Das *Doppelsalz* von *Platodiäthylaminchlorid* mit *Platinchlorür*,  $(\text{Pt} \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ , entsteht durch Erwärmen von *Platosemidiäthylaminchlorid* mit wässrigem Aethylamin und

bildet farblose Prismen. Beim Eindampfen von Platodiäthylaminchlorid mit Bromwasserstoffsäure fällt *Platosoäthylaminbromid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Br}_2$ , als citronengelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver nieder. *Platosäthylaminamminchlorid*  $\alpha$ ,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auflösen sowohl von Platosemidiamminchlorid in wässerigem Aethylamin als auch von Platosemidiäthylaminchlorid in verdünntem Ammoniak erhalten. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fettglänzende Schuppen und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. *Platosäthylaminamminchlorid*  $\beta$  entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Platosamminchlorid in wässerigem Aethylamin; es bildet weisse, lange Nadeln. Zwei isomere *Platopyridinäthylaminchloride*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , entstehen beim Lösen von Platosemidipyrinchlorid resp. Platosopyridinchlorid in wässerigem Aethylamin. — Von *Platinomethylaminsalzen* scheint das *Platosemidimethylaminchlorid* nicht darstellbar zu sein. Zwei isomere *Platomethylaminamminchloride*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ , entstehen beim Lösen von Platosemidiamminchlorid resp. Platosamminchlorid in wässerigem Methylamin. *Platomethylaminäthylaminchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , wird aus Platosemidiäthylaminchlorid und Methylamin erhalten. Das *Platinchlorürdoppelsalz* desselben bildet blafsrothe, dünne Nadeln. *Platinopropylaminsalze*: Das *Platosemidipropylaminchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 25 ccm wässerigem Propylamin (33procentig); es bildet Rosetten gelber, kurzer, undeutlicher Prismen, ist in kochendem Wasser schwer, in kochender Salzsäure noch schwieriger löslich. Beim Kochen mit wässerigem Propylamin löst es sich zu *Platodipropylaminchlorid*,  $(\text{Pt} \cdot 4 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , welches vier- oder sechsseitige Prismen darstellt. Das *Platinchlorürdoppelsalz*,  $(\text{Pt} \cdot 4 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ , durch Lösen des Salzes in Kaliumplatinchlorür erhalten, bildet rosenrothe, glänzende Nadeln. Beim Kochen von Platodipropylaminchlorid mit Jodkalium fällt *Platosopropylaminjodid*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)\text{J}_2$ , aus, welches aus siedendem Weingeist in hellgelben Schuppen krystallisirt. Zwei *Platopropylaminammin-*



*chloride*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , entstehen, das erstere sowohl aus Platosemidiamminchlorid und Propylamin, als auch aus Platosemidipropylaminchlorid und Ammoniak, das letztere sowohl aus Platosamminchlorid und Propylamin als auch aus Platospropylaminjodid und Ammoniak. Von den zwei *Platopropylaminmethyaminchloriden* der Formel  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  wird das erstere aus Platosemidipropylaminchlorid und Methylamin, das zweite sowohl aus Platosomethylaminbromid und Propylamin, als auch aus Platosopropylaminjodid und Methylamin gewonnen. Endlich bilden sich die zwei isomeren *Platopropylaminäthylaminchloride*,  $(\text{Pt} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , das erstere gleich gut aus Platosemidiäthylaminchlorid und Propylamin, sowie aus Platosemidipropylaminchlorid und Aethylamin, das letztere ebenfalls entweder aus Platosäthylaminchlorid und Propylamin oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin.

H. G. Söderbaum<sup>1)</sup> beschrieb *Platsooxalsäure* und ihre *Salze*, welche durch ihr Auftreten in isomeren oder eher *polymeren* Formen sehr merkwürdig sind. Zur Darstellung des *Natriumsalzes* der Platsooxalsäure wurde Natriumchloroplatinat mit dem gleichen Gewicht Natronhydrat erhitzt, wodurch eine Verbindung von der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{PtO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  als gelbes Pulver erhalten wurde, welche mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. Oxalsäure erhitzt wurde. Es entwich Kohlensäure und es entstand eine intensiv blaue Lösung, aus der beim Erkalten kleine, braune, metallisch glänzende Nadelchen niederfielen. Dieselben wurden wiederholt mit kochendem Wasser extrahiert, wodurch zuerst eine gelbe, dann eine grünliche oder blaue, endlich eine röthlichbraune Lösung filtrirte. Letztere hinterließ das Natriumsalz der Platsooxalsäure in feinen, braunen, kupferglänzenden Nadelchen. Aus der gelben Lösung wurde ein citronengelbes *isomeres* Salz erhalten. Die grünlichen, resp. blauen Lösungen gaben Mischungen beider Salze. Durch Umwandlung des Natriumsalzes in das Silbersalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure wurde eine indigoblaue Lösung

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 188; Chem. News 53, 114.

gewonnen, welche die *Platosooxalsäure*,  $\text{Pt} = (-\text{O}-\text{CO}-\text{COOH}, -\text{O}-\text{CO}-\text{COOH})$ , enthielt. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer rothen, metallischglänzenden, krystallinischen Masse von der Formel  $\text{PtC}_4\text{O}_8\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Säure löst sich mit indigoblauer Farbe leicht in Wasser, beim Erhitzen oder Verdünnen färbt die Lösung sich gelb, beim Erkalten oder Concentriren wieder blau. Die *Salze* der Platosooxalsäure können entweder durch Doppelzersetzung des Natriumsalzes oder durch Neutralisation der freien Säure mit Basen oder Carbonaten erhalten werden. Mit dem braunen Natrium Salz erhält man Salze von brauner, grünlicher oder blauer Farbe, mit dem gelben Salze isomere, von gelber oder orangerother Farbe. Die freie Säure giebt meistens dunkle Salze, durch wiederholte Krystallisation können aber auch gelbe erhalten werden. Mehrere der Zinkgruppe angehörige Metalle geben leicht dunkle Salze, andere, wie das Silber, leicht gelbe Salze, andere wieder bald dunkle, bald gelbe Salze. Die drei- und vieratomigen Metalle geben dunkle und gelbe Salze von verschiedener Zusammensetzung. Die dunklen Salze sind im Allgemeinen weniger leicht löslich, ihre Dichtigkeit ist geringer, und sie enthalten oft eine geringere Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Verschiedenheit zwischen den beiden Salzarten hängt aber nicht von dem Krystallwasser ab, da es dunkle und gelbe wasserfreie Salze giebt und ebenso dunkle und gelbe mit der gleichen Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Salze der Platosooxalsäure sind im Allgemeinen in kaltem Wasser, in kalten verdünnten Säuren wenig löslich, in Alkohol unlöslich. In heissem Wasser sind manche leicht, andere schwer löslich. Die meisten enthalten Krystallwasser, welches sie bei  $100^\circ$  verlieren. Ueber  $115^\circ$  erhitzt zersetzen sie sich. Es giebt zwei *Kalialze*, ein braunes (kupferfarbene Nadeln) und ein gelbes (hexagonale Prismen). Beide enthalten die gleiche Menge Krystallwasser. Bei den *Ammoniumsalzen* ist ähnliches der Fall. Das dunkle *Natrium Salz* krystallisirt in feinen Nadeln mit 4 Mol. Wasser, das gelbe Salz in Prismen mit 5 Mol. Wasser. Es giebt drei isomere *Calciumsalze*, das braune mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das  $\beta$ -gelbe mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  1 Mol. Wasser verlierend), und das

$\gamma$ -gelbe Salz mit  $8\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  5 Mol. Wasser verlierend). Ebenso giebt es auch drei *Strontiumsalze*,  $\alpha$ -dunkel mit  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ( $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser bei  $100^\circ$  verlierend),  $\beta$ - auch dunkel mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (3 Mol. Wasser bei  $100^\circ$  verlierend),  $\gamma$ -gelb mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  unverändert).

### Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

A. Säng<sup>1)</sup> stellte *Aether* der *Unterphosphorsäure* dar durch Einwirkung der *Alkyljodide* auf *Silberhypophosphat*. Die Einwirkung von *Jodäthyl* (11 g) auf *Silberhypophosphat* (5 g) im geschlossenen Rohr erfolgt schon bei Zimmertemperatur, schneller bei  $100^\circ$ . Der Rohrinhalt wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet. Der erhaltene *Unterphosphorsäure-Aethyläther* stellt eine klare, farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1170 bei  $15^\circ$  vor; bei gewöhnlicher Temperatur geht er mit Wasser in Berührung in *Aethylunterphosphorsäure* über. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Alkohol, phosphorige Säure und Phosphorsäure. *Unterphosphorsäure-Methyläther*, in analoger Weise dargestellt, bildet eine farblose, dickölige, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,109 bei  $15^\circ$ , er verhält sich ganz wie der Aethyläther. Die Umsetzung von *Silberhypophosphat* mit *Propyljodid* erfolgt erst bei  $120^\circ$ ; der *Unterphosphorsäure-Propyläther* ist eine schwere, sehr dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,134 bei  $15^\circ$ , unlöslich in kaltem Wasser. *Isobutyljodid* wirkt auf *Silberhypophosphat* erst bei  $140^\circ$  ein; der *Unterphosphorsäure-Isobuthyläther* ist eine dicke, ölige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,125 bei  $15^\circ$ . *Unterphosphorsäureamyläther* wurde nicht im reinen Zustande erhalten. *Methylunterphosphorsäures Calcium*,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{CH}_3\text{HCa} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , zeigt kleine, gelbliche Nadeln; *äthylunterphosphorsäures Calcium*,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{HCa} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , kleine, spitze, schwachgelbe Nadeln; *propylunterphosphorsäures*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 1.

*Baryum*,  $P_2O_6C_3H_7HBa \cdot 6H_2O$ , lange weisse Nadeln; *isobutylunterphosphorsaures Baryum*,  $P_2O_6C_4H_9HBa \cdot 5H_2O$ , lange weisse Nadeln. Ferner wurde festgestellt, dass bei der Einwirkung von *Silberniträt* auf *phosphorige Säure* in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung zunächst eine Oxydation der phosphorigen Säure zu Unterphosphorsäure unter gleichzeitiger Reduction des Silbersalzes zu Silberoxydul stattfindet, dass aber das entstandene Silberoxydul äusserst schnell, besonders bei Ueberschuss von Ammoniak oder bei Mitwirkung von Wärme zerfällt und eine weitere Oxydation der *Unterphosphorsäure* zu dreibasischer Phosphorsäure bewirkt wird. Nach wochenlangem Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung von Unterphosphorsäure über Schwefelsäure schieden sich weisse Krystallwürfel ab, welche sich als das *Hydrat* der *Unterphosphorsäure*,  $P_2O_6H_4 \cdot H_2O$ , erwiesen. Sie schmolzen bei 79,5 bis 81,5°, beim wiederholten Schmelzen bei 70°. Danach krystallisirte die Säure nicht mehr, sie blieb eine amorphe, glasige Masse. Entgegen der Ansicht von Salzer<sup>1)</sup>, wonach die *Unterphosphorsäure* beim Eindampfen der wässerigen Lösung sich in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure zersetzen soll, konnte Sängner nur die Bildung von Orthophosphorsäure neben phosphoriger Säure nachweisen. Der Versuch, eine krystallisirte *Pentahydroxylphosphorsäure* darzustellen blieb resultatlos.

W. Frossek<sup>2)</sup> hat Seine Untersuchungen über *Oxyphosphinsäuren*<sup>3)</sup> fortgesetzt und zuerst das früher noch nicht rein erhaltene *Trichlorid* der *Oxyisoamylphosphinsäure*,  $C_5H_{10}POCl_3$ , näher untersucht, welches ein dickes, unter 12 mm Druck bei 106 bis 109° destillirendes Oel darstellt. Beim Behandeln desselben mit Wasser werden nur zwei Chloratome als Salzsäure eliminirt und *Monochloramylphosphinsäure*,  $C_5H_{10}ClPO(OH)_2$ , gebildet. Durch Lösen derselben in absolutem Alkohol wurde neutraler *Monochloramylphosphinsäure-Aethyläther*,  $C_5H_{10}ClPO(OC_2H_5)_2$ , als gelbliches Oel erhalten. Die Reduction der *Oxyisoamylphosphin-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1882, 245. — <sup>2)</sup> Wien. Acad. Ber. (2te Abth.) 93, 106; Monatsh. Chem. 7, 20. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1859.

säure zu *Amylphosphinsäure* gelingt nur mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr. Diese krystallisirt in glänzenden, weissen, bei 160 bis 162° schmelzenden Blättchen und ist unzersetzt destillirbar. Ebenso wurde die *Oxyisobutyrophosphinsäure* in *Isobutyrophosphinsäure* umgewandelt, welche glänzend weisse, bei 100° erweichende und bei 124° schmelzende Schuppen bildet. *Oxyoenanthylphosphinsäure*,  $C_7H_{17}PO_4$ , liess sich in analoger Weise wie die niedrigeren Glieder dieser Säurereihe erhalten. Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, nämlich zwischen 165° und 185°; sie krystallisirt nach Messungen von v. Zepharovich in monoklinen sechsseitigen Tafelchen (Axenverhältniss  $a : b : c = 1,8442 : 1 : 1,9574$ , Winkel  $ac(n) = 73^\circ 59'$ , vorkommende Formen  $(100)_\infty P \infty$ ;  $(001)0P$ ;  $(\bar{3}01)3P \infty$ ;  $(110)_\infty P$ ). Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstand die bei 106° schmelzende, in Alkohol, Aether, Petroleumäther leicht lösliche *Oenanthylphosphinsäure*,  $C_7H_{17}PO_3$ . *Oxypropylphosphinsäure*,  $C_3H_9PO_4$ , aus *Propionaldehyd* mit Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt, krystallisirt in seidenglänzenden, bei 182° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether leicht, in Benzol unlöslichen Blättchen, welche nach Messungen von v. Zepharovich dem monosymmetrischen System angehören (Axenverhältniss  $a : b : c = 0,8766 : 1 : (?)$  gemessener Winkel  $ac(n) = 71^\circ$ ). Die Darstellung der *Oxyäthylphosphinsäure*,  $C_2H_7PO_4$ , ist unter Eiskühlung derart vorzunehmen, dass der *Aldehyd* in das Phosphortrichlorid eingetragen wird, wobei die Temperatur 35° nicht übersteigen darf. Die durch das Calcium- und Bleisalz gereinigte Säure bildet eine weisse, bei 74 bis 78° schmelzende Krystallmasse. *Oxybenzylphosphinsäure*,  $C_7H_9PO_4$ , entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *Benzaldehyd*; sie krystallisirt aus einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Benzol in zu harten Krusten vereinten Krystallen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Benzol, Petroleumäther unlöslich und schmilzt bei 173°. Ihr saures *Baryumsalz* bildet seidenglänzende Blättchen. *Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure*,  $C_{14}H_{11}PO_5$ , durch Behandeln von *Phenanthrenchinon* mit überschüssigem Phosphortrichlorid erhalten, fällt aus der

Lösung durch Salzsäure in röthlichen, durch Salpetersäure in gelben Flocken aus. Sie ist in Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig mit röthlicher Farbe leicht löslich, bleibt beim Verdunsten der Lösungen anscheinend amorph zurück und schmilzt bei 125 bis 128°. Kalilauge bewirkt darin eine grüne Färbung, Baryt und Kalksalze geben grüne Fällungen. Kaliumpermanganat und ebenso Bromwasser oxydiren die Säure. — Phosphortrichlorid wirkt auf *Anthrachinon* selbst bei 150° im geschlossenen Rohr nicht ein. *Benzochinon* wurde durch Phosphortrichlorid unter äusserst heftiger Reaction in *Monochlorhydrochinon* umgewandelt.

E. A. Letts und N. Collie<sup>1)</sup> untersuchten die Zersetzung von *Tetraäthylphosphoniumsalzen* durch Hitze. *Tetraäthylphosphoniumjodid*,  $(C_2H_5)_4PJ$ , durch Einwirkung von Jodäthyl auf Triäthylphosphin erhalten, wurde mit Silberoxyd in *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd* übergeführt. Dasselbe zerfiel beim Erhitzen in *Triäthylphosphinoxid* und Aethan nach der Gleichung  $(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6$ . *Tetraäthylphosphoniumsulfat*, aus dem Jodid mit Silbersulfat dargestellt, zersetzte sich in *Triäthylphosphinsulfid* und *Triäthylphosphinoxid*. Andere Zersetzungsproducte konnten nicht isolirt werden. Die Zersetzung des *Tetraäthylphosphoniumcarbonats* (aus dem Jodid mit Silbercarbonat gewonnen) erfolgte zwischen 240 und 250°. Während Hofmann und Cahours hierbei als Zersetzungsproducte Triäthylphosphin und *Kohlensäure-Aethyläther* angeben, konnte keine Spur des letzteren nachgewiesen werden, vielmehr schien die Zersetzung einmal in Triäthylphosphinoxid und Diäthylketon sowie zugleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure und einen gasförmigen Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich Butan) zu erfolgen. Eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd* wurde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht. Auch hier wurde beim Erhitzen auf 240 bis 250° kein Kohlensäure-Aethyläther erhalten, sondern hauptsächlich Triäthylphosphinoxid, etwas Triäthylphosphin, ein gegen 100° siedendes Keton, Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff, entweder Aethan oder

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 22, 188.

Butan. *Tetraäthylphosphoniumacetat*, aus dem Jodid und Silberacetat erhalten, zersetzte sich bei 230° einmal in Triäthylphosphinoxid und Aethylmethylketon, und dann in Triäthylphosphin, Methan und Aethylen. *Tetraäthylphosphoniumbenzoat* (aus dem Hydroxyd und Benzoësäure erhalten), bildete bei 160° schmelzende, zerfließliche, strahlige Krystalle. Dieselben zersetzen sich gegen 300° in Triäthylphosphinoxid und *Phenyläthylketon* (daneben würde etwas Benzoësäureäthyläther nachgewiesen, der vielleicht wieder in Aethylbenzol und Kohlensäure zerfällt) und zugleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Aethylen und Benzol. *Tetraäthylphosphoniumoxalat*, aus dem Jodid mit Silberoxalat dargestellt, zerfiel bei 200 bis 230° in Triäthylphosphinoxid, Triäthylphosphin, *Diäthylketon*, Aethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit *Schwefel* gegen 160° nimmt das *Oxalat* eine tief indigoblaue Farbe an, welche beim Abkühlen grün und endlich gelb wird, sowie beim Erwärmen wieder erscheint. *Tetraäthylphosphoniumcyanid*, aus dem Jodid und Cyansilber bereitet, zersetzte sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung durch den Einfluß des Wassers in Triäthylphosphinoxid, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Beim weiteren Erhitzen der Lösung wurden noch Triäthylphosphin, Cyangas und Cyanäthyl als Zersetzungsproducte nachgewiesen. *Tetraäthylphosphoniumjodid* zerfällt erst bei einer Temperatur höher als der Siedepunkt des Quecksilbers, die Zersetzung ist sehr complicirt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich das Jodid ganz analog dem Cyanid. *Tetraäthylphosphoniumchlorid* zerlegte sich über 300° fast quantitativ in Triäthylphosphinhydrochlorat und Aethylen,  $[(C_2H_5)_4P\text{Cl} = (C_2H_5)_3P \cdot HCl + C_2H_4]$ . *Tetraäthylphosphoniumsulfid* und *-hydrosulfid* färbten sich bei 150 bis 160° tief indigblau, bei 220° trat Zersetzung ein. Unter den Producten fanden sich Triäthylphosphin und Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumhyposulfit* zersetzte sich neben anderen Producten in Triäthylphosphinoxid und -sulfid. *Tetraäthylphosphoniumsulfocyanat* zerfiel erst über 300° unter anderen in Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumnitrat* gab bei der Zersetzung gasige Producte neben Triäthylphosphinoxid. —



Die Zersetzung der *Tetraäthylphosphoniumsalze* mit organischen Sauerstoffsäuren erfolgt hiernach in zwei resp. drei Richtungen, 1) in Triäthylphosphin, Kohlensäure und Paraffinkohlenwasserstoff, 2) in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Olefin und Paraffinkohlenwasserstoff, 3) in Triäthylphosphinoxid und ein Keton. Diese dritte Art der Zersetzung folgt wahrscheinlich aus der ersten, und ist eine Folge der reducirenden Wirkung des Triäthylphosphins auf die Kohlensäure bei der hohen Zersetzungstemperatur. Es wird dadurch Kohlenoxyd frei, welches im *status nascens* sich mit dem Kohlenwasserstoff zu dem Keton verbindet. Bei den Tetraäthylphosphoniumsalzen mit Wasserstoffsäuren ist nur die Zersetzung des Cyanids und Chlorids von Interesse. Die Zersetzung des Cyanids wird durch die Gegenwart des Wassers complicirt, sie erfolgt dadurch in Phosphinoxid, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Nur ein kleiner Theil des Cyanids zersetzt sich in Triäthylphosphin und Cyanäthyl. In analoger Weise zerfällt auch das Chlorid. Es ist dies die einzige Methode, um das tertiäre Phosphin in größerer Menge aus einem Phosphoniumsalz darzustellen.

J. de Girard<sup>1)</sup> berichtete über eine Verbindung von *Phosphorwasserstoff* mit Chloralhydrat, welche sich als das *Hydrat* des schon früher erhaltenen *Dichloralphosphins*<sup>2)</sup> erwies. Zu ihrer Darstellung wurden 16 g *Chloralhydrat* in 14 g Aether bei 65° gelöst und mit 8 g Phosphoniumjodid versetzt, welches sich sofort löst. Die farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit erstarrt über Schwefelsäure zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Umkrystallisiren das *Dichloralphosphinhydrat* in glänzenden kleinen Prismen hinterläßt. Die Krystalle schmelzen bei 117 bis 119°, erhält man sie einige Zeit bei dieser Temperatur, so verlieren sie Wasser, werden wieder fest und schmelzen jetzt bei 142 bis 144°, dem Schmelzpunkte des Dichloralphosphins. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analyse führte zu der Formel  $[(\text{CCl}_2\text{-CHOH}), \text{PH}], \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Demnach besteht das Dichloralphosphinhydrat aus 2 Mol. Dichloral-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1113. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1358.

phosphin, welche durch 1 Mol. Wasser zusammengehalten werden. *Butylchloralhydrat* liefert unter gleichen Bedingungen mit Phosphoniumjodid einen Körper von butterartiger Consistenz, während das Dibutylchloralalphosphin<sup>1)</sup> fest ist und gut krystallisirt. Durch Lösen des Dichloralphosphinhydrats (18 g) in Essigsäureanhydrid (20 g) und Erhitzen der Lösung im trockenen Luftstrome auf 130 bis 140° wurde die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats*  $[(\text{CCl}_3-\text{CHO}-\text{COO}-\text{CH}_2)_2\text{PH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , als etwas weiche, krystallinische Masse erhalten, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Der Körper beginnt bei 72° zu schmelzen, und ist bei 130° unter Zersetzung vollständig geschmolzen. Aus *Dichloralphosphin* und Essigsäureanhydrid konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden. Dagegen wurde beim Erhitzen von *Dichloralphosphin* (20 g) mit *Propionsäureanhydrid* (8 g) ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als die *Monopropionylverbindung* des *Dichloralphosphins*,  $\text{PH}=(\text{---CCl}_3\text{CHOH,---CCl}_3\text{---CHO---CH}_2\text{---CH}_2\text{CO})$ , erwies. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Sie beginnt zu schmelzen bei 88°C., schmilzt aber erst unter Zersetzung vollständig bei 150°C. Sie löst sich, wie auch die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats* unter Wärmeabgabe und Wasserstoffentwicklung in concentrirter Kalilauge.

A. Michaelis<sup>2)</sup> hat Seine Untersuchung der *Acetonphosphorverbindungen*<sup>3)</sup> fortgesetzt. Er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von *Aceton* und *Phenyl-*, resp. *Tolylphosphorchlorür* und Behandeln des Productes mit Wasser, *Phenyl-* resp. *Tolyl*derivate der schon beschriebenen Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_4$ . Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen  $2\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{POCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{POCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3 + 2\text{HCl}$ . *Diacetonphenylphosphinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , wurde folgendermaßen dargestellt: 20 g *Phosphenylechlorid* wurden mit 30 g Aceton gemischt, unter Abkühlen 30 g Phosphorpentoxyd allmählich eingetragen und die

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1359. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1009. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1614.

breiige Masse mit Wasser gekocht. Aus der heiß filtrirten Lösung krystallisirt die Säure in langen, schmalen Blättchen; sie ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heißem Wasser und Alkohol leichter löslich, schmilzt bei  $86^{\circ}$ , verliert bei  $100^{\circ}$  1 Mol. Wasser, ist einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches *Silbersalz*,  $C_6H_{11}Ag(C_6H_5)PO_3$ . Die Constitution dieser Säure wird durch die Formel  $(CH_3)_2CH-CH=[-COCH_3, -PO=(-C_6H_5, -OH)]$  ausgedrückt. *Diacetontolylphosphinsäure*,  $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$ , wurde in analoger Weise wie die erstere Säure erhalten; sie krystallisirt in schmalen, glänzenden, wasserfreien, bei  $102$  bis  $103^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, ist in heißem Wasser etwas leichter löslich wie die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *Silbersalz*,  $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$ , bildet feine glänzende Nadeln.

B. Philips<sup>1)</sup> beschrieb *Triphenylarsinverbindungen*. *Triphenylarsin*,  $(C_6H_5)_3As$ , durch Einwirkung von Natrium (50 g) auf ein Gemisch von Arsenchlorür (54 g) und *Monochlorbenzol* (101 g) mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, unter Zusatz einiger Tropfen Essigäthers erhalten, krystallisirt triklin, dem Triphenylstibin isomorph, mit dem spec. Gewicht 1,306. *Triphenylarsinhydroxyd*,  $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ , wurde durch Einwirkung von Brom (14 g) auf Triphenylarsin (20 g) in Eisessiglösung und Zersetzen des gebildeten *Triphenylarsinbromids* mit Natronlauge erhalten. Durch Schwefelwasserstoff wird es glatt in das *Sulfid* übergeführt, durch nascirenden Wasserstoff in Triphenylarsin zurückverwandelt. *Triphenylarsinoxydnitrat*,  $(C_6H_5)_3As=(-OH, -NO_2)$ , durch Zusatz von Salpetersäure zu der wässrigen Lösung des Hydroxyds erhalten, krystallisirt in langen, glänzenden, in Alkohol leicht löslichen, bei  $84^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. *Trinitrotriphenylarsinoxyd*,  $(C_6H_4NO_2)_3AsO$ , läßt sich beim Behandeln des Hydroxyds (10 g) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (20 g) und concentrirter Schwefelsäure (60 g) unter Eiskühlung gewinnen. Das Product wurde auf Schnee gegossen, wobei sich ein aus zwei isomeren Nitroverbindungen bestehender hellrother Niederschlag abschied. Dieselben konnten durch Be-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1031.

handeln mit siedendem Alkohol getrennt werden. Die in Alkohol lösliche Verbindung liefs sich bis jetzt nicht rein erhalten. Die andere blieb als hellroth oder orange gefärbtes Pulver zurück. In reinem Zustande ist sie farblos, meist aber schwach roth gefärbt, schmilzt bei  $254^{\circ}$ , ist in Alkohol, Aether unlöslich, in Eisessig leicht löslich, und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen unter Feuererscheinung sowie Kohle- und Arsenabscheidung. *Triamidotriphenylarsin*,  $(C_6H_4NH_2)_3As$ , entsteht durch Reduction des *Trinitrotriphenylarsinoxyds* in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure sowie Fällen des Productes mit Natronlauge. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sich leicht unter Braunfärbung verändert, bei etwa  $176^{\circ}$  schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, sowie in sämmtlichen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das *salzs. Salz*,  $(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3As$ , ist eine schwach rothgefärbte krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse; das *Platindoppelsalz*,  $[(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3As]_2 \cdot PtCl_4$ , ein gelber, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag; die *Acetylverbindung*,  $(C_6H_4NHC_2H_5O)_3As$ , ist in Alkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt  $280^{\circ}$ . Das *Bromderivat*, wahrscheinlich  $(C_6H_4BrNH_2)_3As$ , wurde aus dem salzsauren Salz mit Bromwasser als weifser pulveriger Niederschlag erhalten.

A. Michaelis und U. Paetow<sup>1)</sup> haben weitere *Benzylarsenverbindungen*<sup>2)</sup> dargestellt. Beim Behandeln eines ätherischen Gemisches von Arsenchlorür und *Benzylchlorid* mit Natrium findet bei vorwaltendem Arsenchlorür gar keine Einwirkung statt, bei vorwaltendem Benzylchlorid wird nur dieses angegriffen und *Dibenzyl* gebildet. Bei Anwendung aber von 1 Mol. Arsenchlorür auf 2 Mol. Benzylchlorid unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Essigäther bilden sich erhebliche Mengen von *Tribenzylarsin*, neben *Tribenzyl-* und *Dibenzylarsinchlorid* nach den Gleichungen  $3 C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + 6 Na = (C_6H_5-CH_2)_3As + 6 NaCl$ ;  $3 C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4 Na = (C_6H_5-CH_2)_3AsCl_2 + 4 NaCl$  und  $2 C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + Na_2 = (C_6H_5-CH_2)_2AsCl_2 + 2 NaCl$ . Die Trennung der drei Körper bietet keine Schwierig-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 60. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1629.

keiten. *Tribenzylarsin*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As$ , krystallisirt nach Messungen von Arzruni in langen, monoklinen, bei  $104^\circ$  schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, vereinigt sich mit Alkyljodiden und addirt leicht Chlor, Brom, Jod. Diese Additionsproducte nehmen begierig die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Oxyhaloidverbindungen, welche beim Behandeln mit Alkalien in *Tribenzylarsinoxyd* übergehen. Von Salzsäure wird es weder gelöst, noch verändert, oxydirende Säuren, wie Salpetersäure zerstören es leicht völlig. *Tribenzylarsin-Quecksilberchlorid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As.HgCl_2$ , bildet feine, weisse, bei  $159^\circ C$ . schmelzende Nadeln. Alkoholisches Kali regenerirt daraus Tribenzylarsin. *Tribenzylarsinoxyd*,  $(C_6H_5-CH_2)_3AsO$ , aus dem Chlorid resp. Oxychlorid durch Alkalien erhalten, erscheint in scheinbar rhombischen, bei  $219$  bis  $220^\circ$  schmelzenden Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in Wasser unlösliche, salzartige Verbindungen und ist gegen Reductionsmittel sehr widerstandsfähig; nur von Zink und Salzsäure wird das Oxyd in Eisessiglösung zu Arsin reducirt. *Tribenzylarsinoxychlorid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)Cl$ , aus dem Oxyd mit Salzsäure erhalten, bildet mikroskopisch kleine, in Alkohol äusserst lösliche, bei  $162$  bis  $163^\circ$  schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinoxybromid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)Br$ , zeigt tafelartige, weisse, bei  $128$  bis  $129^\circ$  schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinjodid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3AsJ_2$ , aus dem Oxyd mit Jodwasserstoffsäure gewonnen, ist ein hellgelber, bei  $95^\circ$  unter tiefer Rothfärbung schmelzender Niederschlag. *Tribenzylarsinoxyjodid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)J$ , durch Umkrystallisiren des Jodids aus Alkohol dargestellt, bildet farblose, flache, scheinbar tetragonale, bei  $78^\circ$  schmelzende Tafeln. *Tribenzylarsinoxynitrat*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)NO_3$ , wird aus dem Oxyd mit Salpetersäure bereitet, es krystallisirt in feinen, weissen, bei  $170^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. *Tribenzylarsinsulfid*,  $(C_6H_5-CH_2)_3As,S$ , aus dem Oxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten, erscheint in durchsichtigen, rhombisch prismatischen, bei  $212$

phosphin, welche durch 1 Mol. Wasser zusammengehalten werden. *Butylchloralhydrat* liefert unter gleichen Bedingungen mit Phosphoniumjodid einen Körper von butterartiger Consistenz, während das Dibutylchloralphosphin<sup>1)</sup> fest ist und gut krystallisirt. Durch Lösen des Dichloralphosphinhydrats (18 g) in Essigsäureanhydrid (20 g) und Erhitzen der Lösung im trockenen Luftstrome auf 130 bis 140° wurde die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats*  $[(\text{CCl}_3-\text{CHO}-\text{COO}-\text{CH}_3)_2\text{PH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , als etwas weiche, krystallinische Masse erhalten, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Der Körper beginnt bei 72° zu schmelzen, und ist bei 130° unter Zersetzung vollständig geschmolzen. Aus *Dichloralphosphin* und Essigsäureanhydrid konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden. Dagegen wurde beim Erhitzen von *Dichloralphosphin* (20 g) mit *Propionsäureanhydrid* (8 g) ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als die *Monopropionylverbindung* des *Dichloralphosphins*,  $\text{PH}=(\text{---CCl}_3\text{CHOH,---CCl}_3\text{---CHO---CH}_3\text{---CH}_2\text{CO})$ , erwies. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Sie beginnt zu schmelzen bei 88°C., schmilzt aber erst unter Zersetzung vollständig bei 150°C. Sie löst sich, wie auch die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats* unter Wärmeabgabe und Wasserstoffentwicklung in concentrirter Kalilauge.

A. Michaelis<sup>2)</sup> hat Seine Untersuchung der *Acetonphosphorverbindungen*<sup>3)</sup> fortgesetzt. Er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von *Aceton* und *Phenyl-*, resp. *Tolylphosphorchlorür* und Behandeln des Productes mit Wasser, Phenyl- resp. Tolylderivate der schon beschriebenen Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_4$ . Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen  $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{POCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{POCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3 + 2\text{HCl}$ . *Diacetonphenylphosphinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , wurde folgendermaßen dargestellt: 20 g *Phosphenylechlorid* wurden mit 30 g Aceton gemischt, unter Abkühlen 30 g Phosphorpentoxyd allmählich eingetragen und die

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1359. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1009. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1614.

breiige Masse mit Wasser gekocht. Aus der heiß filtrirten Lösung krystallisirt die Säure in langen, schmalen Blättchen; sie ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heißem Wasser und Alkohol leichter löslich, schmilzt bei  $86^{\circ}$ , verliert bei  $100^{\circ}$  1 Mol. Wasser, ist einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$ . Die Constitution dieser Säure wird durch die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}-\text{CH}=[-\text{COCH}_3, -\text{PO}=(\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OH})]$  ausgedrückt. *Diacetontolylphosphinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{PO}_3$ , wurde in analoger Weise wie die erstere Säure erhalten; sie krystallisirt in schmalen, glänzenden, wasserfreien, bei  $102$  bis  $103^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, ist in heißem Wasser etwas leichter löslich wie die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{PO}_3$ , bildet feine glänzende Nadeln.

B. Philips<sup>1)</sup> beschrieb *Triphenylarsinverbindungen*. *Triphenylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ , durch Einwirkung von Natrium (50 g) auf ein Gemisch von Arsenchlorür (54 g) und *Monochlorbenzol* (101 g) mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, unter Zusatz einiger Tropfen Essigäthers erhalten, krystallisirt triklin, dem Triphenylstibin isomorph, mit dem spec. Gewicht 1,306. *Triphenylarsinhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})_2$ , wurde durch Einwirkung von Brom (14 g) auf Triphenylarsin (20 g) in Eisessiglösung und Zersetzen des gebildeten *Triphenylarsinbromids* mit Natronlauge erhalten. Durch Schwefelwasserstoff wird es glatt in das *Sulfid* übergeführt, durch nascirenden Wasserstoff in Triphenylarsin zurückverwandelt. *Triphenylarsinoxydnitrat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=(\text{OH}, -\text{NO}_2)$ , durch Zusatz von Salpetersäure zu der wässrigen Lösung des Hydroxyds erhalten, krystallisirt in langen, glänzenden, in Alkohol leicht löslichen, bei  $84^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. *Trinitrotriphenylarsinoxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{AsO}$ , läßt sich beim Behandeln des Hydroxyds (10 g) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (20 g) und concentrirter Schwefelsäure (60 g) unter Eiskühlung gewinnen. Das Product wurde auf Schnee gegossen, wobei sich ein aus zwei isomeren Nitroverbindungen bestehender hellrother Niederschlag abschied. Dieselben konnten durch Be-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1031.



handeln mit siedendem Alkohol getrennt werden. Die in Alkohol lösliche Verbindung liefs sich bis jetzt nicht rein erhalten. Die andere blieb als hellroth oder orange gefärbtes Pulver zurück. In reinem Zustande ist sie farblos, meist aber schwach roth gefärbt, schmilzt bei  $254^{\circ}$ , ist in Alkohol, Aether unlöslich, in Eisessig leicht löslich, und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen unter Feuererscheinung sowie Kohle- und Arsenabscheidung. *Triamidotriphenylarsin*,  $(C_6H_4NH_2)_3As$ , entsteht durch Reduction des *Trinitrotriphenylarsinoxyds* in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure sowie Fällen des Productes mit Natronlauge. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sich leicht unter Braunfärbung verändert, bei etwa  $176^{\circ}$  schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, sowie in sämmtlichen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das *salss. Salz*,  $(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3As$ , ist eine schwach rothgefärbte krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse; das *Platindoppelsalz*,  $[(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3As]_2 \cdot PtCl_6$ , ein gelber, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag; die *Acetylverbindung*,  $(C_6H_4NHC_2H_5O)_3As$ , ist in Alkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt  $230^{\circ}$ . Das *Bromderivat*, wahrscheinlich  $(C_6H_4BrNH_2)_3As$ , wurde aus dem salzsauren Salz mit Bromwasser als weifser pulveriger Niederschlag erhalten.

A. Michaelis und U. Paetow<sup>1)</sup> haben weitere *Benzylarsenverbindungen*<sup>2)</sup> dargestellt. Beim Behandeln eines ätherischen Gemisches von Arsenchlorür und *Benzylchlorid* mit Natrium findet bei vorwaltendem Arsenchlorür gar keine Einwirkung statt, bei vorwaltendem Benzylchlorid wird nur dieses angegriffen und *Dibenzyl* gebildet. Bei Anwendung aber von 1 Mol. Arsenchlorür auf 2 Mol. Benzylchlorid unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Essigäther bilden sich erhebliche Mengen von *Tribenzylarsin*, neben *Tribenzyl-* und *Dibenzylarsinchlorid* nach den Gleichungen  $3 C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + 6 Na = (C_6H_5-CH_2)_3As + 6 NaCl$ ;  $3 C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4 Na = (C_6H_5-CH_2)_3AsCl + 4 NaCl$  und  $2 C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + Na_2 = (C_6H_5-CH_2)_2AsCl + 2 NaCl$ . Die Trennung der drei Körper bietet keine Schwierig-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 60. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1629.

keiten. *Tribenzylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}$ , krystallisirt nach Messungen von Arzruni in langen, monoklinen, bei  $104^\circ$  schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, vereinigt sich mit Alkyljodiden und addirt leicht Chlor, Brom, Jod. Diese Additionsproducte nehmen begierig die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Oxyhaloïdverbindungen, welche beim Behandeln mit Alkalien in *Tribenzylarsinoxyd* übergehen. Von Salzsäure wird es weder gelöst, noch verändert, oxydirende Säuren, wie Salpetersäure zerstören es leicht völlig. *Tribenzylarsin-Quecksilberchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As} \cdot \text{HgCl}_2$ , bildet feine, weisse, bei  $159^\circ\text{C}$ . schmelzende Nadeln. Alkoholisches Kali regenerirt daraus Tribenzylarsin. *Tribenzylarsinoxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{AsO}$ , aus dem Chlorid resp. Oxychlorid durch Alkalien erhalten, erscheint in scheinbar rhombischen, bei  $219$  bis  $220^\circ$  schmelzenden Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in Wasser unlösliche, salzartige Verbindungen und ist gegen Reductionsmittel sehr widerstandsfähig; nur von Zink und Salzsäure wird das Oxyd in Eisessiglösung zu Arsin reducirt. *Tribenzylarsinoxychlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{OH})\text{Cl}$ , aus dem Oxyd mit Salzsäure erhalten, bildet mikroskopisch kleine, in Alkohol äusserst lösliche, bei  $162$  bis  $163^\circ$  schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinoxybromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{OH})\text{Br}$ , zeigt tafelartige, weisse, bei  $128$  bis  $129^\circ$  schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{AsJ}_2$ , aus dem Oxyd mit Jodwasserstoffsäure gewonnen, ist ein hellgelber, bei  $95^\circ$  unter tiefer Rothfärbung schmelzender Niederschlag. *Tribenzylarsinoxyjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{OH})\text{J}$ , durch Umkrystallisiren des Jodids aus Alkohol dargestellt, bildet farblose, flache, scheinbar tetragonale, bei  $78^\circ$  schmelzende Tafeln. *Tribenzylarsinoxynitrat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{OH})\text{NO}_3$ , wird aus dem Oxyd mit Salpetersäure bereitet, es krystallisirt in feinen, weissen, bei  $170^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. *Tribenzylarsinsulfid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{S}_3$ , aus dem Oxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten, erscheint in durchsichtigen, rhombisch prismatischen, bei  $212$

bis 214° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Chloroform und Eisessig schwer löslich sind. *Tribenzylarsin* löst sich leicht in Alkyljodiden, verbindet sich aber mit ihnen erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Derart gewonnen wurden: *Tribenzylmethyларsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)\text{J}$ , feine Nadeln oder durchsichtige, nach Messungen von Arzruni rhombische, bei 143° schmelzende Krystalle; *Tribenzylmethyларsoniumhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}-\text{CH}_3-\text{OH}$ , eine syrupartige, stark alkalische Masse. *Tribenzylmethyларsoniumchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ , aus dem Hydroxyd mit Salzsäure erhalten, zeigt derbe, weiße, bei 201° schmelzende Nadeln; *Tribenzyläthylarsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$ , weiße, bei 148° schmelzende Blättchen; *Tribenzylpropylarsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$ , stark verzerrte, tafelförmige, anscheinend monokline, bei 145 bis 146° schmelzende Krystalle; *Tribenzylisopropylarsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{As}(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{J}$ , bei 143° schmelzende, flache Krystalle; *Tribenzylisoamylarsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_3\text{AsC}_5\text{H}_{11}\text{J}$ , nach Arzruni monosymmetrische, bei 146° schmelzende Krystalle. *Tetrabenzylarsoniumchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_4\text{AsCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 170 bis 175° erhalten, krystallisirt in sehr flächenreichen, triklinen Formen, ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, jedoch unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. *Tetrabenzylarsoniumbromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_4\text{AsBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , läßt sich aus dem Chlorid mit Bromkalium bereiten; es krystallisirt in feinen, verfilzten, bei 173° schmelzenden Nadeln. *Tetrabenzylarsoniumjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_4\text{AsJ}$ , bildet durchsichtige derbe Nadeln (aus Alkohol) oder seidenglänzende Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkte 168°. Alkoholische Jodlösung scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Jodids *Tetrabenzylarsoniumperjodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_4\text{AsJ}_3$ , in rothen, glänzenden, bei 149 bis 150° schmelzenden Blättchen ab. *Tetrabenzylarsoniumhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_4\text{AsOH}$ , ist ein alkalisch reagirender, an der Luft Kohlensäure aufnehmender und dadurch fest werdender Syrup. Das oben schon erwähnte, bei der Darstellung von Tribenzylarsin als Nebenproduct auf-

tretende *Dibenzylarsintrichlorid* wird durch Aether in das *Oxychlorid*, durch Wasser in *Dibenzylarsinsäure* übergeführt. Die *Dibenzylarsinsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO—OH}$ , ist als Phenylderivat der Kakodylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO—OH}$ , anzusehen, von der sie sich durch Ersatz je eines Wasserstoffatoms der beiden Methyle durch Phenyl ableitet. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen, stark lichtbrechenden, perlmutterglänzenden Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, wenig in Aether, Benzol, Aceton, schmilzt bei  $210^\circ$  ohne Zersetzung und ist eine einbasische Säure. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht, die der Erdalkalien schwer, die der Schwermetalle nicht löslich in Alkohol und Wasser. Auch mit Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure bildet sie salzartige, aber wenig beständige Verbindungen. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Dibenzylarsinsäure, gegen Salpetersäure und andere oxydirende Agentien ist sie sehr beständig, Reductionsmittel wirken schwer auf sie ein. Das *Baryumsalz*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO}_2]_2\text{Ba} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , bildet grosse, weisse, tafelförmige Aggregate; das *Calciumsalz*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO}_2]_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , blätterige, stark verwachsene Krystalle; das *Silbersalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO—OAg}$ , einen weissen, amorphen Niederschlag; die Verbindung von *Dibenzylarsinsäure* mit Salzsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{As(OH)}_2\text{Cl}$ , feine weisse, bei  $128^\circ$  schmelzende, wenig beständige Nadeln; diejenige von *Dibenzylarsinsäure* mit Bromwasserstoffsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{As(OH)}_2\text{Br}$ , lang prismatische, sehr leicht zersetzliche, beim Liegen an der Luft Benzylbromid bildende Krystalle. Eine Verbindung von *Dibenzylarsinsäure* und Jodwasserstoffsäure scheint nicht mehr existenzfähig zu sein, dagegen verbinden sich Dibenzylarsinsäure und Salpetersäure zu langen, feinen, seiden-glänzenden, bei 128 bis  $129^\circ$  schmelzenden Nadeln der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{As(OH)}_2\text{NO}_3$ . *Dibenzylarsinsäure* giebt endlich mit Schwefelwasserstoff die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2)_2\text{AsO—SH}$ , weisse, perlmutterglänzende, in Alkohol, Benzol, Eisessig lösliche, bei  $177$  bis  $179^\circ$  schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen von *Tribenzylarsin* mit überschüssigem Arsenchlorür im geschlossenen Rohr auf  $160$  bis  $180^\circ$  bildet sich *Monobenzylarsenchlorür*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$ , als eine farblose, bei  $175^\circ$  siedende, ölige

Flüssigkeit, welche in der Kälte nicht fest wird, auf die Haut gebracht, schmerzhaft Blasenbildung, an den Fingerspitzen Umlauf hervorruft und sich durch sehr leichte Zersetzbarkeit auszeichnet.

A. Michaelis und A. Reese<sup>1)</sup> berichteten über *aromatische Antimonverbindungen*. *Triphenylstibin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ , wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Antimontrichlorid und Chlorbenzol resp. Brombenzol in Benzol erhalten. Daneben bilden sich stets in geringer Menge *Diphenyl-*, *Triphenylstibinchlorid* und *Triphenylstibinoxyd*. Es wurde das Ganze in *Triphenylstibinchlorid* übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zu Triphenylstibin reducirt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige, nach Messungen von Arzruni trikline Tafeln, es schmilzt bei  $48^\circ$ , destillirt über  $360^\circ$  und verbindet sich direct mit den Halogenen; Quecksilberchlorid zersetzt es zu Antimontrichlorid und *Quecksilberphenylchlorid*, rauchende Salpetersäure löst es zu *Triphenylstibinoxydnitrat*. *Triphenylstibindichlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ , durch Ueberleiten von Chlor über eine Lösung von Triphenylstibin erhalten, bildet lange, dünne, bei  $143^\circ$  schmelzende Nadeln, die unlöslich in Petroleumäther sowie schwer löslich in Aether, Alkohol sind. Von Wasser wird es nicht verändert, alkoholische Alkalien führen es in Hydroxyd über. Das analog gewonnene *Triphenylstibindibromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$ , bildet schöne, glasglänzende, bei  $216^\circ$  schmelzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther; es krystallisirt aus Eisessig in breiten Nadeln. *Triphenylstibindijodid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbJ}_2$ , zeigt glänzendweisse, bei  $153^\circ$  schmelzende Tafeln, die leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther sind. Das nach Obigen entstandene *Triphenylstibinhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_3$ , ist ein weisses, leichtes, bei  $212^\circ$  schmelzendes, in Alkohol leicht, in Aether, Petroleumäther unlösliches Pulver; das schon erwähnte *Triphenylstibinoxydnitrat* zeigt bei  $156^\circ$  schmelzende, in Alkohol leicht, in Wasser unlösliche Blättchen. *Triphenylstibinsulfid* scheint nicht existenzfähig zu sein. Beim Versuch,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 233, 39.

*Triphenylstibin* mit Jodmethyl durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $200^{\circ}$  zu vereinigen, wurde ein schon früher von Landolt<sup>1)</sup> beobachtetes polymeres *Trimethylstibinjodid* als ziegelrothes Pulver erhalten. Die Umsetzung erfolgte wahrscheinlich nach der Gleichung  $5 \text{CH}_3\text{J} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{J} + (\text{CH}_3)_3\text{SbJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ . Unter Umständen lassen sich demnach im *Triphenylstibin* die Phenylreste durch Methyl ersetzen. — Der Versuch, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf *Triphenylstibin* zu einem *Zinkphenyl* zu gelangen, blieb resultatlos. — Von Diphenylstibinverbindungen wurden *Diphenylstibinchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und *Diphenylstibinsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO}-\text{OH}$ , erhalten und zwar ersteres als Nebenproduct (S. 1618) bei der Darstellung von *Triphenylstibin*. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei  $180^{\circ}$  schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Letztere, durch Lösen des Chlorids in Alkohol und Fällen der Lösung mit Ammoniak bereitet, bildet ein leichtes, weißes, in Wasser, Ammoniak, Natriumcarbonat, Aether, Alkohol unlösliches, in Eisessig und Natronlauge lösliches Pulver; sie ist eine sehr schwache Säure, die nur mit ätzenden Alkalien Salze bildet. Salzsäure verwandelt sie in das Chlorid zurück.

---

#### Aldehyde der Fettreihe \*).

O. Loew<sup>2)</sup> veröffentlichte eine grössere Arbeit über *Formaldehyd* und dessen *Condensationsproducte*, aus der hier nur das Wichtigste mitgetheilt werden kann. — Zur Darstellung des *Formaldehyds*<sup>3)</sup> empfiehlt Er schliesslich als beste Methode, mit Methylalkohol beladene Luft über eine gelinde erwärmte Kupferspirale zu saugen; so erhält man Lösungen von 15 bis 20 Proc. Aldehydgehalt. Auf diese Weise können überdies nicht nur Alkohole, sondern auch Aether, Ester, Kohlenwasserstoffe und Basen in

---

\*) Vgl. die Bemerkung S. 1289.

<sup>1)</sup> JB. f. 1852, 594 ff. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 321 bis 351; 34, 51. —

<sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 948.

Aldehyde übergeführt werden. Soll aus den Lösungen der *feste Formaldehyd* dargestellt werden, so muß man dieselben soweit auf dem Wasserbade verdunsten, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Zur *Bestimmung* des Formaldehyds empfiehlt Loew die Legler'sche Methode<sup>1)</sup>, nach welcher der Aldehyd in *Hexamethylamin* übergeführt und dieses gewogen wird. — Durch granulirtes Zinn, besser aber durch Kalkmilch polymerisirt sich der Formaldehyd zu einer inactiven, mit Bierhefe nicht gährenden Zuckerart, welche Loew als *Formose* bezeichnet. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus letzterem wird sie durch Aether als zähe Masse abgeschieden. Bei 85. bis 90° getrocknet, besitzt sie die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ ; ihr Geschmack ist ein süßser, ihre Reduktionskraft  $\frac{2}{10}$  von derjenigen der Dextrose. Bei 119 bis 120° geht sie in eine Substanz der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  über. Auf die nähere Beschreibung ihres Verhaltens gegen Säuren und Alkalien kann hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die Reactionen, die sie mit Oxydationsmitteln, Pikrinsäure, Resorcin u. s. w. giebt, da die bezüglichlichen Angaben nur vorläufige und andeutende zu sein scheinen. Durch Spaltpilze werden aus der Formose Milchsäure und vielleicht auch Bernsteinsäure erzeugt; durch Schimmelpilze scheint eine Spaltung in rechts- und linksdrehende Substanz stattzufinden. Die *Formose* liefert mit *Baryum* und *Blei* amorphe, flockige Salze; mit *Phenylhydrazin* scheint sie nach folgender Gleichung zu reagiren:  $C_6H_{12}O_6 + 2 N_2H_3C_6H_5 - 3 H_2O = C_{18}H_{22}N_4O_3$ ; die neue Verbindung besteht aus feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. — Mit *Phenose*<sup>2)</sup> — wenn dies überhaupt eine einheitliche und zu den zuckerartigen zu zählende Verbindung — ist Formose nicht identisch; das *Methylenitan*<sup>3)</sup> scheint ein Umwandlungsproduct der Formose zu sein. — Auch auf Betrachtungen Loew's über den Formaldehyd in *pflanzenphysiologischer Beziehung* kann hier nur verwiesen werden. — In einer späteren Abhandlung zeigte Derselbe<sup>4)</sup>, daß Formaldehyd, wenn er in

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, 1602. — <sup>2)</sup> JB. f. 1861, 647. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 948. —

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 51.



sehr verdünnter Lösung mit granulirtem Zink erwärmt wird, sich zu einem Zucker polymerisirt, den Er *Pseudoformose* nennt. Er ist in seinem Aeufsern der Formose sehr ähnlich, besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  und liefert eine schwerer lösliche *Phenylhydrazinverbindung*, welche aber auch wie die obige bei  $123^\circ$  schmilzt.

B. Tollens<sup>1)</sup> veröffentlichte einige kritische Bemerkungen zu der soeben besprochenen Arbeit. Zur *Darstellung* des *Formaldehyds* empfiehlt Er, die Luft durch erwärmten Methylalkohol zu leiten; ferner theilt er noch einige Aenderungen im Arrangement des Apparates mit, die jedoch nicht von Belang sind. Nach Seiner Ansicht gehört die *Formose* nicht zu den eigentlichen Kohlehydraten, da sie mit Schwefel- oder Salzsäure nicht *Lävulin-säure*, sondern Milchsäure liefert.

A. Wohl<sup>2)</sup> erhielt einen neuen<sup>3)</sup> *Thioformaldehyd*,  $(CH_2S)_n$ , durch Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine wässerig-alkoholische Lösung von *Hexamethylenamin*. Die Umwandlung des letzteren ist eine vollständige, wenn man seine siedende ammoniakalische Lösung zehn Stunden hindurch mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Thialdehyd scheidet sich dabei weiß und amorph aus und wird durch Waschen mit Wasser und Salzsäure und Auskochen mit Eisessig sowie mit Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei  $175$  bis  $176^\circ$ ; bei höherer Temperatur zersetzt er sich. Er bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Doppelsalze, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich aber — wenn auch unter theilweiser Zersetzung — in concentrirter Schwefelsäure. — Aus der mit Schwefelwasserstoff versetzten Hexamethylenaminlösung konnte *Methylthioformaldin* nicht gewonnen werden, wohl aber, wenn  $50$  ccm einer 20 procentigen Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit  $200$  ccm Wasser versetzt, filtrirt und unter Umrühren schnell mit  $20$  ccm einer 30 procentigen Methylaminlösung vermischt wurden. Nach  $24$  Stunden setzt sich *Methylthioformaldin*,  $(CH_2)_3S_2NCH_3$ , in Krystallen ab; bei fortgesetztem Einleiten vermehren sich die-

1) Ber. 1886, 2133. — 2) Ber. 1886, 2344. — 3) JB. f. 1870, 591 f.

selben noch. Es schmilzt bei  $65^{\circ}$ , ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig und Aether; es siedet bei  $185^{\circ}$  und geht dabei grösstentheils in eine bei  $130$  bis  $140^{\circ}$  schmelzende Substanz über. In der alkoholischen Lösung des Methylthioformaldins erzeugt Silbernitrat einen gelben, Quecksilberchlorid einen weissen, amorphen Niederschlag; auf Zusatz von conc. Salzsäure scheidet sich das *Chlorhydrat*,  $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{NCH}_2\cdot\text{HCl}$ , in weissen Nadeln ab, die bei  $188^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Mit *Methyljodid* vereinigt sich Methylthioformaldin zu *Dimethylthioformaldiniumjodid*,  $(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ , welches bei  $162^{\circ}$  schmilzt, sich in Aether nicht, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löst; die wässrige Lösung reagirt neutral. Das entsprechende *Chloroplatinat*,  $[(\text{CH}_2)_3\text{S}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PtCl}_6$ , ist hellgelb und krystallinisch. Das Jodid wird von Kalilauge nicht angegriffen; mit Silberoxyd giebt es die Ammoniumbase, die sich jedoch beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung zersetzt. — Die Einwirkung von *Aminen* auf die mit Schwefelwasserstoff behandelte *Formaldehydlösung* giebt, je nach den Versuchsbedingungen, sehr verschiedene Resultate. In sehr concentrirten und in warmen Lösungen bilden sich fast ausschliesslich polymere Thialdehyde, bei mittlerer Concentration und bei einem Ueberschusse an Aldehyd oder Schwefelwasserstoff entstehen schwefel- und stickstoffhaltige, leicht bewegliche und mit Wasserdämpfen flüchtige Oele.

P. Chautard<sup>1)</sup> stellte *Monojodaldehyd*,  $\text{CH}_2\text{JCHO}$ , dar, indem Er eine Mischung von 5 Thln. Jod, 2 Thln. Jodsäure und 15 Thln. 30procentiger wässriger Aldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Sommer gewöhnlich drei bis vier, im Winter acht Tage stehen liess, bis das Jod vollständig verschwunden war. Nun werden circa 50 Thle. Wasser hinzugesetzt und wird der schwere Jodaldehyd, der sich dadurch abscheidet, in ätherischer Lösung durch Quecksilber entfärbt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Jodaldehyd als farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,14 bei  $20^{\circ}$ ; er ist nicht brennbar, nicht unzer setzt destillirbar und erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$ . Am Licht

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 118.

schwärzt er sich und bei 80° zersetzt er sich völlig. Er verbindet sich mit Disulfit; durch Potasche und Soda wird er schnell unter Bildung von Jodoform zersetzt. Mit Ammoniak reagiert er in complicirter Weise; unter anderen Substanzen entstehen dabei *Oxytrialdin*,  $C_6H_7NO$ , und *Oxypentaldin*,  $C_{10}H_{15}NO$ . Brom oder Chlor verdrängen das Jod aus dem Jodaldehyd und geben gechlorte und gebromte Producte. Mit Cyankalium scheint er sich zu *Cyanaldehyd* umzusetzen, einer farblosen, nufsartig riechenden Flüssigkeit. — W. Popplewell Bloxam und E. F. Herroun<sup>1)</sup> konnten nach Chautard's Vorschrift *Jodaldehyd* nicht erhalten; Sie beschreiben die gleichzeitige Einwirkung von Jod und Salpetersäure auf Alkohol, welche indess zu irgend welchen abgeschlossenen Ergebnissen nicht führte. Auf Erörterungen zwischen Denselben und Chautard über die Darstellbarkeit von Jodaldehyd sei verwiesen<sup>2)</sup>.

E. Puchot<sup>3)</sup> hat gefunden, daß dem *Aldehydharz* die Zusammensetzung  $C_{48}H_{64}O_{10} \pm nH_2O$  zukomme; Er hat ferner dessen Verhalten in einem trockenen und einem feuchten, oder abwechselnd trockenen und feuchten Luftstrom untersucht und Veränderungen festgestellt, die es bei verschiedenen Temperaturen erleidet; die Ergebnisse sind indessen derart, daß hier nur darauf verwiesen zu werden braucht.

Nach H. Gautier<sup>4)</sup> wird wasserfreies *Chloral* durch trockenes *Chlor* im Sonnenlicht sehr schnell in *Tetrachlorkohlenstoff*, Kohlenoxychlorid und Salzsäure zerlegt:  $CCl_3CHO + 4Cl \rightleftharpoons CCl_4 + COCl_2 + HCl$ .

Nach M. Spica<sup>5)</sup> entsteht *Chloralthiobenzamid*,  $CCl_3CH(OH)(C_6H_5CSNH_2)$ , wenn gleiche Moleküle wasserfreien Chlorals und *Thiobenzamids* circa 20 Minuten am Rückflusskühler erhitzt werden. Hierbei entstehen außerdem geringe Mengen von Schwefel- und Chlorwasserstoff sowie eine ölige Substanz, die sich durch Abpressen des Reactionsproductes entfernen läßt. Der Rückstand, die zuerst erwähnte Verbindung, wird zur Reinigung mehrmals

<sup>1)</sup> Chem. News 53, 301. — <sup>2)</sup> Chem. News 54, 87; 133. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 422. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 86. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 182.

in kaltem Alkohol aufgenommen und durch Wasser wieder abgeschieden. Man erhält auf diese Weise gelbliche Krystalle, die bei  $104^{\circ}$  schmelzen und sich in Aether, Benzol u. s. w. leicht lösen. — Die Reaction zwischen *Butylchloral* und *Thiobenzamid* verläuft nicht so einfach; neben Ammoniumchlorid entstehen eine bei  $120$  bis  $121^{\circ}$  und eine bei  $130$  bis  $131^{\circ}$  schmelzende Substanz; beide schwefelfrei, aber stickstoffhaltig, die letztere vielleicht identisch mit der schon längere Zeit bekannten Verbindung von *Butylchloral* mit *Benzamid* <sup>1)</sup>.

O. Magnanimi <sup>2)</sup> stellte *Trichlormethyläthylacetal*,  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5)$ , durch Erhitzen von *Tetrachloräther*,  $\text{CCl}_3\text{CHClOC}_2\text{H}_5$ , mit Methylalkohol dar <sup>3)</sup>. Es besteht aus einer campherähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei  $192$  bis  $195^{\circ}$  ( $193,4^{\circ}$  corr.) siedet und bei  $24^{\circ}$  die Dichte  $1,32$  besitzt. — *Trichlordimethylacetal*,  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , siedet bei  $183,2^{\circ}$  (corr.), besitzt die Dichte  $1,40$  bei  $0^{\circ}$ ,  $1,28$  bei  $100^{\circ}$  und wurde aus Methylalkohol und *Tetrachloräthylmethyläther*,  $\text{CCl}_3\text{CHCl}-\text{OCH}_3$ , dargestellt. Den letzteren erhält man aus *Chloralmethylalkoholat* und fünffach Chlorphosphor als eine bei  $178^{\circ}$  (corr.) siedende Flüssigkeit von der Dichte  $1,54$  bei  $0^{\circ}$ ,  $1,39$  bei  $100^{\circ}$ .

A. Claus und E. Trainer <sup>4)</sup> stellten bei Wiederholung älterer Versuche über denselben Gegenstand fest, daß bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Moleküle von *Aldehyd* und *Methylalkohol* im günstigsten Falle nur die Hälfte des Aldehyds und Alkohols nach folgender Gleichung umgesetzt wird:  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CHCl}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , während die andere Hälfte des Alkohols mit einem Viertel des Aldehyds sich zu *Dimethylacetal* umsetzt:  $\text{CH}_3\text{CHO} + 2(\text{CH}_3\text{OH}) = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , und von dem letzten Viertel des Aldehyds ein Theil nach der Gleichung  $2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHCl}-\text{O}-\text{CHClCH}_3$ , *Dichloräther* bildet; der Rest verharzt. Die Menge des *Monochloräthylmethyläthers*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$ , und des *Dichloräthers* bestimmten Sie durch Ueberführung derselben mittelst Natriumisobutylalkoholats in

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 609. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 330. — <sup>3)</sup> JB. f. 1871, 389; f. 1872, 438. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 3004; vgl. JB. f. 1858, 289; f. 1883, 469

*Methylisobutylacetal*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3, \text{OC}_4\text{H}_9)$  (125 bis 130° Siedepunkt) und in *Diisobutylacetal*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  (Siedepunkt 170°). Bei Anwendung von *Aethylalkohol* und Aldehyd sind die Ausbeuten an Dichloräther bedeutend reichlicher, daneben treten  $\alpha$ -Chloräther,  $\text{CH}_3\text{CClH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , und *Diäthylacetal* auf. Der Siedepunkt von *Aethylisobutylacetal*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$ , liegt bei 155°. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol* zeigen noch weniger Neigung, bei der in Rede stehenden Reaction den bezw.  $\alpha$ -Chloräther zu bilden, als Methylalkohol. Bei Anwendung von 2 Mol. Isoamylalkohol und 1 Mol. Aldehyd entstand nur *Diisoamylacetal* (Siedepunkt 209 bis 211°). Der Siedepunkt von *Aethylisoamylacetal*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_5\text{H}_{11})$ , wurde zu 165° gefunden. — Claus und Trainer besprechen auch noch die Einwirkung von *Acetaldehyd* auf *Phenol*,  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtol*; auf diese Angaben braucht jedoch, nach einer Kritik derselben durch L. Claisen<sup>1)</sup>, nur verwiesen zu werden. Nach Claisen verbindet sich  $\alpha$ -*Naphtol* mit *Benzaldehyd* zu *Benzal-di- $\alpha$ -naphtol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH})_2$ , einem weissen pulverigen Körper, der sich in Alkalien löst; durch Oxydation nimmt diese Lösung rasch eine dunkelrothviolette, wenig beständige Färbung an. — Aus  $\beta$ -*Naphtol* und *Benzaldehyd* dagegen entsteht, wenn ihre mit etwas Salzsäure versetzte Lösung in Eisessig einige Tage recht niedriger Temperatur ausgesetzt wird, *Benzalglycoldinaphtylacetal*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_2$ , welches bei 203 bis 205° schmilzt und, mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, in *Benzaldinaphtyloxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(-\text{C}_{10}\text{H}_7-)_2\text{O}$ , übergeht. Diese Verbindung (Schmelzpunkt 189° bis 190°) ist identisch mit einem von Trzinski erhaltenen Condensationsproducte, dem dieser die Formel  $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{O}_3$  zuschrieb<sup>2)</sup>; sie läßt sich auch durch Erwärmen von  $\beta$ -*Naphtol* und *Benzaldehyd* mit Eisessig und etwas Salz- oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade, oder ohne Condensationsmittel auf 200° gewinnen. Ganz ähnlich wie *Benzaldehyd* verhält sich *Acetaldehyd* gegen  $\beta$ -*Naphtol*; nach Belieben kann entweder *Aethylidendi- $\beta$ -naphtylacetal*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_2$  (Schmelzpunkt 200 bis

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 3316. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1016.

201°), oder *Aethylidendi-β-naphtyloxyd*,  $\text{CH}_3\text{CH}(-\text{C}_{10}\text{H}_6-)_2\text{O}$  (Schmelzpunkt 173°), erhalten werden. *β-Naphtylacetat* und *β-Naphtyloxyd* reagiren nicht mit *Benzaldehyd* bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

W. Marckwald<sup>1)</sup> hat unter den Zersetzungsproducten des *rhodanwasserstoffsäuren Thialdins*, welche bei längerem Sieden von dessen wässriger Lösung sich bilden, zwei neue *Thioaldehyde*<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3\text{CHS}$ , aufgefunden. — Das rhodanwasserstoffsäure Thialdin bereitete Er durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Sulfocyankalium in eine Lösung von Thialdin in der äquivalenten Menge dreiprocentiger Salzsäure. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heißem, aus dem es in langen Nadeln krystallisirt; ferner in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 132°; seine Zusammensetzung ist  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2\cdot\text{CNSH}$ . Wird es in wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht, so bilden sich drei neue Verbindungen: *γ-Trithioaldehyd*,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3$ , *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{CNSH}$ , und *Thioaldehyd*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ . Die beiden erstgenannten scheiden sich in Form eines gelblichen Oeles ab, aus dem sich durch Wasserdampf der *γ-Thioaldehyd* in Form langer, weißer Nadeln übertreiben läßt. Dieser ist in Wasser nicht, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 76° und siedet bei 242°. Von den durch Klinger<sup>2)</sup> beschriebenen zwei trimolekularen Thialdehyden unterscheidet er sich dadurch, daß er mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid amorphe, unlösliche Verbindungen, mit *Silbernitrat* nur eine Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3\cdot 3\text{AgNO}_3$  giebt. Die letztere krystallisirt in Blättchen, die durch Schwefelsilber braun gefärbt sind und sich in Wasser leicht lösen. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol erweist sich der *γ-Trithioaldehyd* beständig; durch siedende Kalilauge wird aus ihm Aldehydharz unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkalium erzeugt; die beiden Klinger'schen<sup>2)</sup> Trithialdehyde erweisen sich als indifferent gegen dieses Agens. Die Dichte der neuen Verbindung entspricht der oben gegebenen Formel. Durch concentrirte Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1826. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 616.

wird der  $\gamma$ -Thialdehyd klar gelöst; Wasser scheidet ihn daraus wieder ab. — Der nicht flüchtige Theil des ursprünglichen gelben Oels besteht aus *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*,  $(C_2H_4S)_2CNSH$ , nach Marckwald vielleicht  $S=[-CH(CH_3)-S-]_2=C=NH$ . Dieselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich; aus heissem Wasser oder Alkohol krystallisirt sie in weissen Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie klar und unverändert aufgenommen; bei  $138^\circ$  schmilzt sie, bei  $170^\circ$  zersetzt sie sich. Mit *Silbernitrat* giebt sie eine Verbindung  $C_5H_9NS_3 \cdot AgNO_3$ , mikroskopische, in Wasser leicht lösliche und in der Hitze sich leicht zersetzende Nadelchen; die *Platinchlorid*verbindung  $(C_5H_9NS_3)_2 \cdot PtCl_4$  besteht aus einem krystallinischen Niederschlage. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat erzeugen schwach gelbe, amorphe Niederschläge. Mit Eisenchlorid giebt diese Säure die Rhodanreaction nicht; beim Kochen mit Kali spaltet sie sich und es entstehen Aldehydharz, Schwefel- und Rhodankalium; mit heissem alkoholischem Quecksilberchlorid entstehen Schwefelquecksilber und Aldehyd. In Ammoniak löst sich die Verbindung und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden. — In der beim Kochen des Thialdinrhodanats entstandenen Lösung ist *Thioaldehyd*,  $CH_3CHS$ , enthalten, eine bei  $40^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischt. Dieser Thialdehyd besitzt einen außerordentlich heftigen Geruch; seine Dampfdichte entspricht der angeführten Formel. In wässriger Lösung polymerisirt er sich nach und nach; die dabei entstehende Substanz scheidet sich als Oel ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird dieser Thialdehyd zu  $\beta$ -*Trithioaldehyd*, durch concentrirte Salzsäure zu  $\gamma$ -*Trithioaldehyd* polymerisirt. Mit Disulfit geht er keine Verbindung ein, durch Ammoniak wird er augenblicklich in Thialdin, durch andere Amine (z. B. *Methylamin*) in ähnlich construirte Basen verwandelt. Aus Silberalpeter, Platinchlorid und Bleisalpeter scheidet er sofort Schwefelmetalle ab. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure *Aldehydlösungen* erhielt Marckwald das bereits von Klinger (l. c.) beschriebene, bald erstarrende Oel, aus dem Er durch Abpressen und Umkrystallisiren eine *Verbindung*  $C_2H_4S + C_2H_4O$



$= \text{CH}_3\text{CH}=[-\text{O}-, -\text{S}-]=\text{CHCH}_3$  gewinnen konnte. Sie schmilzt bei 60 bis 61°, krystallisirt in langen Nadeln und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein leicht flüchtig. Ihre Dampfdichte entspricht der mitgetheilten Formel.

Derselbe <sup>1)</sup> untersuchte das aus *Thioaldehyd* und *Methylamin* (S. 1628) entstehende *Methylthialdin*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2$ , genauer. Es scheidet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen der Generatoren als Oel ab, welches bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 79°, besitzt schwach alkalische Reaction und ist mit Wasserdämpfen, allerdings unter theilweiser Zersetzung, flüchtig. Für sich erhitzt, erleidet es vollständigen Zerfall. Seine *Salze* sind leicht löslich und zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen. Das *salzsaure Salz*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt, besteht aus weissen, mikroskopischen Nadeln; seine Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen blauweissen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben, welcher viel Schwefelplatin enthält. Das *rhodanwasserstoffsäure Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3$ , aus Alkohol in Säulen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirend und in kaltem Wasser schwer löslich, zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung ähnlich wie Thialdinrhodanat; es entstehen *γ-Trithioaldehyd* und *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure* <sup>2)</sup>, was nach Marckwald sehr zu Gunsten der oben angeführten Constitutionsformeln spricht sowie dafür, daß dem *Thialdin* die

nachstehende zukomme:  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-$   
*Methylthialdin* läßt sich auch erhalten, indem man 10procentige Aldehydlösung unter Abkühlen mit Methylamin in geringem Ueberschusse versetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Methylthialdin scheidet sich dabei nach und nach als Oel ab, welches bald erstarrt. Bei Abänderung der Bedingungen gelingt es nicht, Krystalle von Methylthialdin zu erhalten. — Marckwald wiederholte auch Hofmann's Versuche <sup>3)</sup> über die Ein-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2378. — <sup>2)</sup> S. 1627. — <sup>3)</sup> JB. f. 1857, 369.

wirkung von *Jodmethyl* auf *Thialdin*; sie verläuft nach Ihm wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Thialdin und *Methylthialdin-Jodmethylat*,  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2 + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{NS}_2\text{J} + \text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$ . Das letztere bildet sich auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf ätherisches *Methylthialdin* in Form roth gefärbter Krystalle; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether als weißes Krystallpulver abgeschieden: Seine Lösung wird durch verdünntes Alkali nicht verändert; durch concentrirtes Alkali dagegen, durch Silberoxyd und durch concentrirte Barytlösung wird es zersetzt, theilweise unter Bildung von Aldehyd und von Methylthialdin.

G. A. Barbaglia<sup>1)</sup> bespricht abermals<sup>2)</sup> die Einwirkung von *Schwefel* auf *Valeraldehyd*, bei der Er jetzt einen neuen krystallisirenden Körper in den zwischen 250 und 300° siedenden Theilen des Rohproductes aufgefunden hat. Es ist nach Ihm *Trisulfovaleraldehyd*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_3 = \text{CH}_2=(-\text{S}-)=\text{CH}-\text{CH}=(-\text{S}-)=\text{CH}-\text{CHS}$ , bei 94,5° schmelzend, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. — Auf die nähere Beschreibung der in Rede stehenden Reaction sei verwiesen, ebenso auf eine Arbeit Desselben<sup>3)</sup> über den *trimolekularen Isobutyraldehyd*<sup>4)</sup>, da es sich sowohl hier wie dort nur um unabgeschlossene Versuche handelt.

S. Zeisel<sup>5)</sup> hat gezeigt, daß *Crotonaldehyd* im Dunkeln und in der Kälte sich mit 2 At. Chlor zu  $\alpha$ - $\beta$ -*Dichlorbuttersäurealdehyd*,  $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHO}$ , vereinigt, und daß auf diesen bei gewöhnlicher Temperatur resp. ohne Kühlung und im Tageslichte Chlor unter Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -*Dichlorbutyrylchlorid*,  $\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{COCl}$ , einwirkt. Dieses Chlorid siedet bei 160 bis 162° (163,4 bis 164,3° corr., unter 30 mm Druck bei 67,5 bis 71°). Im Zustande völliger Reinheit wurde es allerdings nicht erhalten, sondern verunreinigt noch mit Spuren chlorreicherer Substanzen. Es ist farblos, raucht an der Luft, besitzt einen widerlichen Geruch und einen Dampf, welcher die Schleimhäute sehr an-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 426. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1034. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 430. — <sup>4)</sup> JB. f. 1872, 448; f. 1873, 472. — <sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 7, 359.

greift. Mit Wasser — dem zweckmäßig Natriumdicarbonat zugefügt wird — setzt es sich zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure um, welche nach Zeisel bei 132 bis 133° (corr.) unter 27 mm Druck siedet und bei 57 bis 59° schmilzt<sup>1)</sup>. Sie zerfließt, mit wenig Wasser befeuchtet; auf weiteren Wasserzusatz tritt Trübung oder ölige Abscheidung ein, durch Bildung eines Hydrats hervorgerufen, welches sich nur in viel Wasser löst. Ihr Silbersalz,  $C_4H_5Cl_2O_2Ag$ , ist anscheinend krystallinisch und löst sich in verdünnter Salpetersäure nur schwer; das Baryumsalz ist amorph und leicht löslich; der Methyläther,  $C_4H_5Cl_2O_2(CH_3)$ , ein schweres, obstartig riechendes Oel, das bei 82,7 bis 85,7° (corr.) unter 28 mm Druck siedet. Beim Erhitzen nur schwierig, leicht dagegen durch überschüssige Kalilauge, entstehen aus der Säure  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlorcrotonsäure. — Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das Butylchloral, welches bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, nicht aus etwa primär erzeugtem Crotonaldehyd sich gebildet haben kann<sup>2)</sup>.

A. Lieben und S. Zeisel<sup>3)</sup> beschrieben den Tiglinaledehyd<sup>4)</sup> ( $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylacrolein, identisch mit Guajol),  $CH_3CH=CH(CH_3)CHO$ , und die Producte, welche aus ihm bei Reduction und Oxydation entstehen. Zu seiner Darstellung werden molekulare Mengen von Acet- und Propionaldehyd 24 bis 30 Stunden auf 100° mit dem gleichen Volumen einer Lösung erhitzt, welche 27,7 Proc. an wasserfreiem, essigsaurem Natrium enthält. Aus dem Producte gewinnt man den Tiglinaledehyd durch Destillation. Er siedet bei 115,8° (corr.), besteht aus einer farblosen, durchdringend riechenden Flüssigkeit, die sich in der 30- bis 40fachen Menge Wasser löst und mit Brom zu einem Dibromvaleraldehyd,  $C_5H_8BrO$ , verbindet. Mit Natriumdisulfit geht er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. — Seine Constitution geht aus folgenden Reactionen hervor. Durch Eisen und 50procentige Essigsäure wird Tiglinaledehyd zu einem Valeraldehyd, Amylalkohol und zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylallylalkohol reducirt. Dieser Valeraldehyd ist

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, 1058. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 961. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 7, 53.  
— <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 742.

*Aethylmethylnaldehyd* (*Hydrotiglinaldehyd*),  $(C_2H_5, CH_3)CHCHO$ . Er siedet bei 90 bis 92°; er liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung *Hydrotiglinsäure*<sup>1)</sup>, aus welcher durch Kaliumpermanganat *Aethylmethyloxyessigsäure*,  $(C_2H_5, CH_3)C(OH)CO_2H$ , dargestellt werden konnte<sup>2)</sup>. Der Amylalkohol besteht aus dem bis jetzt nicht bekannt gewesenen *Methyläthylcarbincarbinol*,  $(C_2H_5, CH_3)CH-CH_2OH$ . Er siedet bei 128,6 bis 129° (corr.) und besitzt, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, das spec. Gewicht 0,8312 bei 0°, sowie 0,8177 bei 20,2°. Er ist optisch inactiv. Sein *Acetat*,  $C_5H_{11}-C_2H_3O_2$ , siedet bei 141,6° (corr.) und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8963; das ihm entsprechende *Bromid*,  $C_5H_{11}Br$ , siedet bei 116,5 bis 118° und hat das spec. Gewicht 1,222 bei 15,7°, ebenfalls auf Wasser gleicher Temperatur bezogen. Durch Oxydation des Alkohols entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, die oben beschriebene Valeriansäure und *Aethylmethylketon*<sup>3)</sup>. — Der ungesättigte Tiglinalkohol wurde nicht dargestellt. Er wurde durch Brom in ein Bromid und dieses durch Kochen mit Wasser in *Pentenylglycerin*,  $CH_3CH(OH)C(CH_3, OH)CH_2OH$ , — neben Tiglinaldehyd — übergeführt und auf diese Weise zugleich von dem Amylalkohol getrennt. Dieses Glycerin besteht aus einer sehr dicken, farblosen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die bei einem Drucke von 23 bis 24 mm bei 157,3 bis 159,3° (corr.), bei einem solchen von 30 mm bei 163,4 bis 165,4° (corr.) übergeht. Durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat scheint aus ihr Tiglinaldehyd zu entstehen. Das entsprechende *Triacetin*,  $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$ , aus dem Glycerin durch Essigsäureanhydrid erhalten, ist farblos, dicklich, in Wasser unlöslich; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (unter 18 bis 19 mm, bei 148,5 bis 149,5°). — Durch Sauerstoff wird *Tiglinaldehyd* schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure, Ameisen-, Essig- und Tiglinsäure<sup>4)</sup>, außerdem zu Säuren, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, und wahrscheinlich zu Aethylmethylketon oxydirt.

1) JB. f. 1879, 641, — 2) JB. f. 1879, 645; f. 1880, 812. — 3) JB. f. 1871, 533. — 4) JB. f. 1870, 673.

A. Biedermann <sup>1)</sup> hat die von A. Peter <sup>2)</sup> begonnene Untersuchung des  $\beta$ -Thiophenaldehyds,  $C_4H_3S-CHO$ , fortgesetzt. Für die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden  $\beta$ -Acetothiënon,  $C_4H_3S-CO-CH_3$ , änderte Er die Peter'sche Vorschrift in die folgende ab. Zu einer Mischung aus 50 Thln. Thiophen, 500 Thln. Petroläther und 55 Thln. Acetylchlorid setzt man nach und nach und unter Umschütteln 160 Thle. Aluminiumchlorid, wobei sich eine feste Verbindung des letzteren mit Acetothiënon abscheidet. Nun erwärmt man bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, gießt die Flüssigkeit ab und behandelt sie nochmals mit 5 Thln. Acetylchlorid nebst 50 Thln. Aluminiumchlorid. Das feste Reactionsproduct wird durch Eiswasser zersetzt, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben und fractionirt. Es siedet bei  $213^\circ$ . 12 Thle. desselben trägt man nun in eine Lösung von 50 Thln. Permanganat und 12 Thln. Natronhydrat in 4000 Thln. Wasser ein, säuert nach beendeter Oxydation die filtrirte Lösung an und zieht die bei dieser Operation entstandene  $\beta$ -Thiënylglyoxylsäure,  $C_4H_3S-CO-CO_2H$ , durch Aether aus. Durch Alkali läßt sich die Säure von unangegriffenem Keton leicht trennen; aus den alkalischen Lösungen wird sie durch Mineralsäuren als ein allmählich erstarrendes Oel abgeschieden. Um den Thiophenaldehyd aus ihr darzustellen, destillirt man sie 5 g-weise im Kohlensäurestrom. Das halb ölige, halb krystallinische Destillat wird mit Sodalösung behandelt, der zurückbleibende Aldehyd in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt.  $\beta$ -Thiophenaldehyd besteht aus einem bläsgelben, wie Benzaldehyd riechenden Oel; er siedet bei  $198^\circ$ ; bei  $21^\circ$  ist sein specifisches Gewicht, auf Wasser gleicher Temperatur bezogen, 1,215. Er giebt die üblichen Farbenreactionen und Condensationsproducte der Aldehyde, steht aber dabei in seinem Verhalten dem Benzaldehyd näher wie dem Furfurol, welches ihm ganz analog constituiert ist. — Die Phenylhydrazinverbindung,  $C_4H_3S-CH=N_2H-C_6H_5$ , krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei  $119^\circ$  schmelzenden Nadeln. Sie bildet sich auch fast quantitativ aus dem Phenylhydrazid der

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 636, 1853. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1377, 1634.

$\beta$ -Thiënylglyoxylsäure (Schmelzpunkt  $161^\circ$ ), wenn dasselbe im Oelbade auf  $180^\circ$  erhitzt wird; der Aldehyd läßt sich aus ihr nicht in befriedigender Weise abscheiden. —  $\beta$ -Thiophenaldoxim,  $C_4H_3S-CH=NOH$ , in üblicher Art dargestellt, krystallisirt aus Aether in weissen, bei  $128^\circ$  schmelzenden Nadeln. — Auch durch Erhitzen von Thiophenmandelsäure,  $C_4H_3S-CH(OH)CO_2H$ , mit verdünnter Schwefelsäure auf  $130^\circ$  liefs sich der Thiophenaldehyd nicht darstellen, während Mandelsäure selbst unter diesen Bedingungen glatt in Benzaldehyd und Ameisensäure zerfiel. — An der Luft verwandelt sich Thiophenaldehyd in Thiophensäure. — Thiënylalkohol,  $C_4H_3S-CH_2OH$ , kann durch Einwirkung concentrirter Kalilauge auf den Aldehyd dargestellt werden; nebenher entsteht thiophensaures Kalium. Er siedet bei  $207^\circ$ , besitzt einen schwach aromatischen Geruch und liefert mit Acetylchlorid einen fruchtartig riechenden Ester. Durch Salzsäure wird aus dem Alkohol das Thiënylchlorid,  $C_4H_3S-CH_2Cl$ , erzeugt, eine farblose, nach Benzylchlorid riechende Flüssigkeit. — Thiënylacrylsäure,  $C_4H_3S-CH=CH-CO_2H$ , durch siebenstündiges Kochen von 3 Thln. Aldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. essigsaurem Natron erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in weissen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $138^\circ$ . In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen orangerotheren, mit Kupfersulfat einen malachitgrünen, mit Chlorcalcium einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Das Silbersalz,  $C_4H_3SO_2Ag$ , ist ein weifser, voluminöser Niederschlag.

#### Aldehyde der aromatischen Reihe.

R. Leuckart und E. Bach<sup>1)</sup> fanden, dafs beim Erhitzen von Ameisensaurem Ammoniak mit Benzaldehyd aufser Tribenzylamin<sup>2)</sup> noch Formyldibenzylamin,  $(C_6H_5-CH_2)_2NOCH$  — der früher erwähnte, bei  $52^\circ$  schmelzende Körper; es siedet oberhalb

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2128. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 928.

360° unter Zersetzung, liefert mit Salzsäure erhitzt, *salzsaures Dibenzylamin*, aus dem es durch Erhitzen mit ameisensaurem Natrium wieder dargestellt werden kann — *Dibenzylamin*, *Formylmonobenzylamin* und *Benzylamin* entstehen. — *Benzophenon*, mit der 1½fachen Menge *Ammoniumformiat* vier bis fünf Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, geht fast quantitativ, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, in *Formylbenzhydrylamin*,  $(C_6H_5)_2CH-NH-CHO$ , über, welches aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt und oberhalb 360° unzersetzt siedet. Das aus ihm beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure entstehende *Benzhydrylamin*,  $(C_6H_5)_2CHNH_2$ , ist mit dem von Friedel und Balsohn beschriebenen identisch<sup>1)</sup>. Diese Base besteht aus einem farblosen Oel vom Siedepunkt 288 bis 289°; ihr *kohlensaures Salz* schmilzt bei 91°, ihr *salzsaures Salz*,  $(C_6H_5)_2CHNH_2Cl$ , bei 270°; dem *Chloroplatinat*, lanzettförmigen Nadeln, kommt die Formel  $[C_{13}H_{14}NCl]_2 \cdot PtCl_4$  zu. Aus dem salzsauren Salz und Kaliumcyanat wurde der bei 143° schmelzende *Monobenzhydrylharnstoff*,  $(C_6H_5)_2CH-NHCONH_2$ , erhalten. — Aus *Campher* und ameisensaurem Ammoniak bildet sich bei 230 bis 240° eine bei 60° schmelzende Formylverbindung, durch deren Verseifung eine bei 199 bis 200° siedende *Base* gewonnen werden kann.

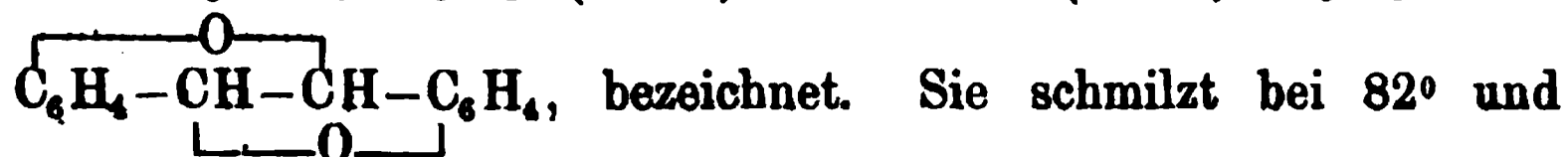
Nach O. Tschacher<sup>2)</sup> condensirt sich *m*-*Mononitrobenzaldehyd* — im Gegensatz zu Benzaldehyd — unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure mit *Benzol* zu *m*-*Mononitrotriphenylmethan*, welches aus Ligroin in Krystallen vom Schmelzpunkt 90° erhalten wird. Mit *Toluol* condensirt sich der Nitrobenzaldehyd zu *m*-*Mononitrophenylditolylmethan*,  $C_{21}H_{19}NO_2$ . Beide Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

F. Tiemann<sup>3)</sup> hat nachgewiesen, daß *Benzaldehyd* durch heißen Eisessig und Zinkstaub sehr leicht zu *Benzylacetat*,  $C_6H_5CH_2O(C_2H_5O)$ , reducirt wird. Bei derselben Behandlung von *p*-*Oxybenzaldehyd* entsteht *Di-p-acetoxyisohydrobenzoin*,  $(C_2H_5O)-OC_6H_4-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_4O-(OC_2H_5)$ , welches aus

<sup>1)</sup> JB. f. 1880, 494. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2463. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 354.



verdünntem Alkohol in weissen, bei  $192^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol. Unzersetzt destillirbar ist es nicht; von concentrirter Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt; durch Kalilauge läst es sich leicht in Essigsäure und *Di-p-oxyisohydrobenzoin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , spalten. Letzteres ist identisch mit dem früher <sup>1)</sup> als *p-Oxybenzylalkohol* beschriebenen Körper. — Aus *Salicylaldehyd* entsteht durch Eisessig und Zinkstaub eine Substanz  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , welche Tiemann als *Di-o-oxyhydrobenzoin-diäsoanhydrid*,  $\text{C}_6\text{H}_4 = (-\text{O}-) = \text{CH} - \text{CH} = (-\text{O}-) = \text{C}_6\text{H}_4$  oder



destillirt unter 30 bis 40 mm Druck bei  $215$  bis  $220^\circ$ , besitzt einen schwachen Geruch nach Fenchelöl und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Ligroin u. s. w. leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in weissen Nadeln; in Alkalien ist sie unlöslich, von Säuren wird sie schwer angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich roth. — *p-Oxybenzylalkohol* scheint sich bei Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von *p-Oxybenzaldehyd* zu bilden.

A. Schnell's <sup>2)</sup> Untersuchung über Derivate des *Mononitromethylsalicylsäurealdehyd* wurde bereits besprochen <sup>3)</sup>.

Nach H. Oppenheimer <sup>4)</sup> wirkt concentrirtes, wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf *Terephtalaldehyd* <sup>5)</sup> ein unter Bildung von *Hydrobenzamidtrialdehyd*,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{CH} = ]_3\text{N}_2$ , eines weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Pulvers, welches sich in Wasser, Aether und Alkohol nicht löst und durch Säuren in Terephtalaldehyd und Ammoniak zerlegt wird. Bei Oxydation desselben mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bildet sich eine in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Blättchen krystallisirende *Hydrobenzamidtricarbonsäure*,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{CH} = ]_3\text{N}_2$ . — Beim Einleiten von Ammoniak in eine

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, 615. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 1886, 469 (Ausg.). — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, 1044. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 574. — <sup>5)</sup> JB. f. 1876, 490.

alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd, oder auch, wenn letzteres gepulvert mit trockenem Ammoniak zusammenkommt, bildet sich ein *Xylylidendiamin*,  $C_6H_5N_2=C_6H_4=(-CH=NH)_2$ , welches aus glasartigen, spröden Krystallen besteht und sich gegen Säuren wie die soeben beschriebene Verbindung verhält. — *Terephtalaldehydsäure*<sup>1)</sup> reagirt nicht mit Ammoniak.

Derselbe<sup>2)</sup> erkannte in der bereits von Grimaux<sup>3)</sup> beschriebenen Substanz, welche durch Einwirkung einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Cyankalium auf eine eben solche alkoholische von *Terephtalaldehyd* entsteht<sup>3)</sup> einen *Benzoindicaldehyd*,  $C_6H_4(CHO)CO-CH(OH)C_6H_4-CHO$ . Diese Verbindung reducirt ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung, giebt ein schwefelgelbes Phenylhydrazid und wird durch Natronlauge zu Terephtalaldehyd, Benzoindicarbonsäure und eine nicht näher untersuchte Alkoholsäure zerlegt. Die *Benzoindicarbonsäure*,  $C_6H_4(CO_2H)CO-CH(OH)C_6H_4CO_2H$ , bildet sich aus ihr auch, wenn sie in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydirt wird. Die Säure krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln; sie ist unschmelzbar, läßt sich aber sublimiren. Ihr *Methyläther* schmilzt bei 126°. Aus der mit ihr isomeren *Terephtalaldehydsäure*<sup>4)</sup> läßt sie sich durch Cyankalium nicht darstellen. Durch Natriumamalgam wird sie zu *Hydrobenzoindicarbonsäure*,  $C_{16}H_{14}O_6$ , reducirt, die ihr sehr ähnlich ist, sich aber in Wasser nicht löst und nicht sublimirt. Durch Jodwasserstoffsäure wird die letztgenannte Säure zu *Dibenzyl*,  $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$ , reducirt.

B. Homolka und W. Loew<sup>5)</sup> haben jetzt<sup>6)</sup> auch *Mononitroterephtaldehyd*,  $C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$ <sup>7)</sup>, mit Cyankaliumlösung behandelt und dadurch das *Kaliumsalz* der *Azoxyterephtalaldehydsäure*,  $C_6H_3(CHO, CO_2H)-\overline{N-O-N}-C_6H_3(CHO, CO_2H)$ , erhalten. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether und Ligroin läßt sich die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene und schnell mit Wasser gewaschene Aldehydsäure von einem rothen Harze

1) JB. f. 1885, 743. — 2) Ber. 1886, 1814. — 3) JB. f. 1876, 490. — 4) JB. f. 1885, 743. — 5) Ber. 1886, 1090. — 6) JB. f. 1884, 1038. — 7) JB. f. 1885, 1299.

trennen. Sie krystallisirt in fast farblosen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin, nicht in Wasser lösen und sich bei 240° braun färben, bei 280° zersetzen. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu *Azoxyterephthalsäure*,  $N_2O(C_6H_4[CO_2H]_2)_2$ , oxydirt. Letztere krystallisirt aus Aether in gelben Blättchen, löst sich leicht in diesem und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, zeigt in ätherischer Lösung schwach blaue Fluorescenz, liefert gelbgefärbte Alkalisalze und zersetzt sich zwischen 250 und 280° ohne zu schmelzen. Die aus ihr entstehende *Hydrazoterephthalsäure*, ein weißer krystallinischer Niederschlag, ist äußerst unbeständig; in eisessigsaurer Lösung wird sie durch Natriumnitrit zu *Asoterephthalsäure*<sup>1)</sup> oxydirt.

H. Oppenheimer<sup>2)</sup> erhitzte eine Lösung von *Terephthalaldehyd* in concentrirter Schwefelsäure acht bis zehn Stunden hindurch mit *Benzol* und erhielt dadurch den *Triphenylmethanmono-p-aldehyd*,  $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CHO$ , welcher unter 46 mm Druck bei 190 bis 195° siedet, in einer Kältemischung erstarrt, aber bereits bei -15° wieder schmilzt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und giebt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit,  $C_{20}H_{17}O_4NaS$ . Durch Oxydationsmittel wird er zuerst in *Triphenylmethanmono-p-carbonsäure*,  $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$ , die erst über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmilzt, später zu der ebenfalls nicht näher beschriebenen *Triphenylcarbinolmono-p-carbonsäure*,  $C(OH)(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$ , übergeführt.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin<sup>3)</sup> beschrieben einige Producte der Reduction von *m*-*Mononitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd*<sup>4)</sup>. Bei Behandlung desselben mit einem heißen Gemisch der 16 fachen Menge Eisenvitriol und Ammoniak entsteht *m*-*Monoamido- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd*,  $C_{10}H_{11}NO$ , der sich der filtrirten Lösung durch Aether entziehen läßt. Aus einem Gemisch von Aether mit Petroläther krystallisirt er in gelbgefärbten, moosähnlichen Krystallen, die bei 60° schmelzen. Er reducirt ammoniakalische

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, 803. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2028. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1248, 1520. —

<sup>4)</sup> Vgl. diesen Bericht, S. 956.

Silberlösung, liefert eine bei  $157^{\circ}$  schmelzende Verbindung mit *Phenylhydrazin*,  $C_{16}H_{17}N_3$ , die aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirt, und giebt mit Essigsäureanhydrid ein *Acetyl*-derivat,  $C_{10}H_{10}NO(COCH_3)$ , kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkte  $120^{\circ}$ . In Säuren löst sich der Amidoaldehyd mit gelber Farbe. — Durch Reduction des Nitroaldehyds (15 Thln.) mit Zinn (60 Thln.) und concentrirter Salzsäure (60 Thln.) bei Gegenwart von Alkohol (150 Thln.) entsteht eine *Base*  $C_{10}H_{11}N$ , die aus Aether mit Hülfe von Petroläther in farblosen, glänzenden Blättern erhalten werden kann. Sie schmilzt bei  $98^{\circ}$  und sublimirt bei wenig höherer Temperatur; in sauerstofffreier Atmosphäre siedet sie unter einem Drucke von 718 mm bei  $271$  bis  $272^{\circ}$  unzersetzt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und bräunt sich am Licht. Das *salzsaure*, *schwefelsaure* und *salpetersaure* Salz sind in Wasser leicht, in concentrirter Säure schwer löslich; das *Chloroplatinat*,  $(C_{10}H_{11}NCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O$ , scheidet sich in feinen Nadeln ab, die sich nicht umkrystallisiren lassen. Es handelt sich hier um eine primäre Base; das *Acetyl*derivat,  $C_{10}H_{10}N(COCH_3)$ , krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in farblosen, verwachsenen Prismen, die bei  $148^{\circ}$  schmelzen; die *Benzyliden*verbindung, durch Erwärmen der Base mit Benzaldehyd dargestellt, erscheint aus Petroleumäther in hellgelben, verwachsenen Nadelchen und schmilzt bei  $73^{\circ}$ . Mit Chloroform und alkoholischem Kali giebt die Base die Isonitrilreaction. Die Dichte der Base entspricht der angegebenen Formel; die Constitution ist noch nicht aufgeklärt.

E. Schmidt<sup>1)</sup> berichtete über das Vorkommen von *Vanillin* in der *Asa foetida*. Man kann es ihr durch Aether und diesem wiederum durch Natriumdisulfitlösung entziehen; wird letztere mit Schwefelsäure erwärmt, so läßt sich, nach dem Verjagen der schwefligen Säure das Vanillin in Aether aufnehmen. Zur Reinigung führt man es nochmals in die Disulfitverbindung über; die Ausbeute an ihm ist nur eine sehr unbedeutende.

W. v. Miller und J. Spady<sup>2)</sup> fanden, daß die Angaben

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 534. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 130.

Einhorn's<sup>1)</sup> über die Producte der Condensation zwischen *Chloral* und *Chinaldin* nicht richtig seien. Die von Einhorn als *Trichloräthylidenchinolin* beschriebene Verbindung, hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; der *Chinaldehyd* schmilzt bei 70 bis 71°, wie Sie dies bereits früher angegeben haben<sup>2)</sup>. — Aus *Cincholepidin* und *Chloral* entsteht die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche bei 175° schmilzt.

### Ketone; Lactone.

P. Barbier und L. Raux<sup>3)</sup> untersuchten *Aceton*, *Benzophenon* und *Acetophenon* auf ihr Verhalten bei Rothgluth. Aus ersterem entsteht etwas theerige Substanz, Naphtalin, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethan und Wasserstoff. Das Benzophenon lieferte Benzol, Diphenyl, *p*-*Diphenylbenzol* (Schmelzpunkt 205°) und harzige Producte, außerdem Acetylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff. Acetophenon erleidet zum größten Theile vollständige Zersetzung; Benzol, Toluol, Diphenyl, *p*-Diphenylbenzol und harzige Substanz bildet sich aus ihm, ferner Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Aethan.

Auf eine Abhandlung von Ch. Cloëz<sup>4)</sup> über *gechlorte Acetone* kann hier nur verwiesen werden.

Favorsky<sup>5)</sup> hat die Producte, welche bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf *Aethylmethyl*- und *Methylpropylketon* entstehen, mit Kalihydrat behandelt. Wird das Alkali in festem Zustande angewandt, so bilden sich *Aethyl*- und *Propylacetylen*; in alkoholischer Lösung erzeugt es *Dimethyl*- und *Aethylmethylacetylen*. *Aethylacetylen* und *Propylacetylen* werden bei 170 bis 180° durch alkoholisches Kali in Kohlenwasserstoffe übergeführt, welche keine Metallverbindungen mehr geben.

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1311. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1552. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 108, 1559; Bull. soc. chim. [2] 46, 268. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 145 bis 221. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.); vgl. dazu JB. f. 1885, 666.

Auf Prioritätsstreitigkeiten zwischen C. Engler und P. Riehm<sup>1)</sup> einerseits und C. Beyer andererseits<sup>2)</sup> wegen der Arbeiten über Einwirkung von *Aceton* auf *Anilin*<sup>3)</sup> sei verwiesen.

R. Otto<sup>4)</sup> versuchte, in Verfolg früherer Arbeiten<sup>5)</sup>, die Salze alkylsulfonirter Fettsäuren durch Erhitzen in *Sulfonketone* überzuführen:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CO}_2\text{M}_2$ ; Er erhielt dabei jedoch nur Sulfone. Dagegen entstanden die gesuchten Körper sehr leicht aus *Monochloraceton* und den *Natriumsalzen* von *Sulfinsäuren*. Derart stellte Er *Monophenylsulfoacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , aus *Monochloraceton* und *benzolsulfinsaurem Natrium* dar:  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$ . Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 57 bis 58° schmelzen. Mit Brom entstehen aus ihm *Monobrom-* und *Dibromphenylsulfoacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCHBr}_2$ , die sich beide mit *benzolsulfinsaurem Natrium* zu *Diphenylsulfo-dimethylaceton*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , umsetzen, und zwar das letztere nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCHBr}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} + \text{NaBr} + \text{HBr}$ . Das Doppelketon löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer; aus Eisessig krystallisirt es in glänzenden, harten Krystallen, die bei 149 bis 150° schmelzen. Gegen Natriumsulfit, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und nascirenden Wasserstoff verhalten sich die Sulfonketone ganz wie gewöhnliche Ketone. — Auch *Tolyl-* und *Ditolylsulfoacetone* hat Otto dargestellt.

H. v. Pechmann und K. Wehsarg<sup>6)</sup> haben gefunden, dass sich *Acetondicarbonsäure*<sup>7)</sup> in kaltgehaltener, wässriger Lösung mit Natriumnitrit folgender Gleichung gemäß umsetzt:  $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{NaNO}_2 = \text{CO}[\text{CH}(\text{NOH})]_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Das dabei sich bildende *Dinitrosoacetone* scheidet sich schon während der Reaction, vollständig aber erst auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Salpetersäure aus. Aus Holzgeist wird es in glänzenden,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 95. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 97. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 987, 989. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1641. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1587. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 2465. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1394, 2096.

prismatischen Krystallen erhalten, welche sich bei 143 bis 144° zersetzen; in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Chloroform, Benzol und Ligroin. Durch heisses Wasser wird es unter Bildung von Blausäure und Kohlensäure zerlegt:  $C_3H_4N_2O_3 = 2 CNH + CO_2 + H_2O$ . Das Dinitrosoaceton bildet orangegelbe, in verfilzten Nadeln krystallisirende *Alkalisalze*, deren rothgelbe Lösungen selbst beim Kochen sich nicht verändern. Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure giebt es eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien roth gefärbt wird. Mit *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* liefert das Dinitrosoaceton schön krystallisirende Verbindungen.

F. Szymanski<sup>1)</sup> hat durch Reduction des *Methylpropylketons* *Methylpropylpinakolin*,  $C_{10}H_{20}O$ , dargestellt. Das dabei als Hauptproduct auftretende *Methylpropylcarbinol* wurde durch Kaliumchromatmischung wieder zu Keton oxydirt. Das neben dem Carbinol sich bildende Pinakon verwandelt sich, mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in das Pinakolin, eine leichte, schwach gelbgefärbte, stark campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 182 bis 187° siedet. Weder mit Natriumdisulfid noch mit Phenylhydrazin liefert es Verbindungen. — Das Methylpropylketon wurde durch Zersetzen des *Aethylacetessigesters* mit 30procentiger Schwefelsäure gewonnen<sup>2)</sup>.

E. Schleicher<sup>3)</sup> stellte verschiedene *Ketone* der *Thiophenreihe* mittelst Aluminiumchlorid und Säurechloriden dar. Aus Aethylthiophen erhielt Er auf diese Weise *Acetoäthylthiënon*,  $C_4H_5S(C_2H_5)COCH_3$ , als fruchtartig riechendes Oel vom Siedepunkt 248 bis 250° (corr.) und dem spec. Gewicht 1,0959 bei 20°. Das ihm entsprechende *Phenylhydrazid* krystallisirt in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 68° schmelzen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Keton unter Bildung von Essigsäure und *Aethylthiophenmono-* sowie *-disulfosäure* zerlegt. — *Thiënylhexylketon*,  $C_4H_5SCOC_6H_{13}$ , ist ein farbloses, hellgelbes

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1582. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1880, 812; ferner JB. f. 1883, 980. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 660; vgl. JB. f. 1885, 1187.



aromatisch riechendes Oel, welches bei  $304^{\circ}$  (corr.) siedet, sich durch Hydroxylamin in das *Thiönylhexylacetoxim*,  $C_4H_9SC(NO_2H)C_6H_{13}$ , vom Schmelzpunkt  $49^{\circ}$  verwandeln läßt, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Capronsäure und Thiophensäure (Schmelzpunkt  $126$  bis  $127^{\circ}$ ) liefert. Durch concentrirte Schwefelsäure bilden sich aus dem Keton Heptylsäure und  $\beta$ -Thiophensulfosäure; das Chlorid der letzteren,  $\beta$ -Thiophensulfochlorid,  $C_4H_9S-SO_2Cl$ , krystallisirt aus Aether in weißen Krystallen und schmilzt bei  $43$  bis  $44^{\circ}$  <sup>1)</sup>. — *Aethylthiönylhexylketon*,  $C_2H_5-C_4H_9S-CO-C_6H_{13}$ , siedet bei  $329$  bis  $330^{\circ}$ ; es ist ein hellgelbes, nach Champignons riechendes Oel. Das ihm entsprechende *Acetoxim*,  $C_2H_5-C_4H_9S-C(NO_2H)C_6H_{13}$ , schmilzt bei  $38$  bis  $39^{\circ}$ ; die Verbindung mit Phenylhydrazin konnte nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entstanden Capronsäure und Thiophendicarbonsäure <sup>2)</sup>; die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure lieferte Heptylsäure und ein Gemisch von *Aethylthiophenmono-* und *disulfosäure*.

H. Brunswig <sup>3)</sup> beschrieb einige Derivate des *Acetothiönona*,  $C_4H_9SCOCH_3$  <sup>4)</sup>. *Monobromacetothiönon*,  $C_4H_9SCOCH_2Br$ , durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons erhalten, durch die man dabei zur Entfernung des Bromwasserstoffs einen Kohlensäurestrom gehen läßt, ist ein hellgelbes, sich sehr schnell schwärzendes Oel, dessen Dampf die Schleimhäute heftig angreift. Im Vacuum destillirt es unzersetzt; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur spureweise. Es ist leicht in Aether, Alkohol u. s. w., schwer in Ligroin löslich; mit alkoholischem Ammoniak giebt es, unter Abscheidung von Bromammonium, eine blutrothe Lösung. Durch Oxydation geht es in  $\alpha$ -Thiophensäure (Schmelzpunkt  $126,5^{\circ}$ ) über. — *Acetothiönonanilid*,  $C_4H_9SCOCH_2NHC_6H_5$ , aus dem Bromketon durch Anilin erhalten, am besten unter Anwendung alkoholischer Lösungen, krystallisirt aus Ligroin in Blättchen, die bei  $80^{\circ}$  schmelzen. Durch Acetylchlorid wird es in *Acetothiönonacetanilid*,

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 1313. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1188. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2890. —

<sup>4)</sup> JB. f. 1884, 1052 f.

$C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)COCH_3$ , übergeführt, welches aus Alkohol in braunen, derben, bei  $141,5^\circ$  schmelzenden Krystallen erhalten wird; es ist in Aether leicht, in Alkohol wenig, in Wasser nicht löslich. — *Nitrosoacetothiënonanilid*,  $C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)NO$ , aus dem alkoholischen Anilid mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in derben Rhomben vom Schmelzpunkt  $81^\circ$ ; es löst sich in kaltem Alkohol und in Wasser nur wenig. — *Rhodanacetothiënon*,  $C_4H_3SCOCH_2SCN$ , mit Hülfe von Rhodankalium aus dem Bromid leicht zu erhalten, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen und schmilzt bei  $88^\circ$ ; in Wasser löst es sich wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform leicht. — Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Bromketons mit Zinkstaub erhält man eine Verbindung  $C_{12}H_{10}S_2O_2$ , die aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $130^\circ$  krystallisirt; sie ist unlöslich in Ligroin und in Wasser. — *Dibromacetothiënon*,  $C_4H_3SCOCHBr_2$ , wurde ähnlich wie die Monobromverbindung dargestellt; es ist ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes schweres Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt; an der Luft zersetzt es sich; in Wasser und Ligroin ist es fast unlöslich; in Aether, Alkohol u. s. w. löst es sich leicht. — *Zimmtsäurethiénylketon*,  $C_4H_3SCOCH=CHC_6H_5$ , bildet sich leicht aus Acetothiënon und Benzaldehyd unter dem Einfluß trockenen Chlorwasserstoffs. Aus Ligroin krystallisirt es in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei  $80^\circ$  schmelzen; besonders gut krystallisirt es aus Aether. Mit Brom verbindet es sich zu *Dibromzimmtsäurethiénylketon*,  $C_4H_3SCOCHBrCHBrC_6H_5$ , farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $157^\circ$ .

R. Demuth<sup>1)</sup> fand, daß reines  $\beta$ - $\beta$ -Methylacetothiënon<sup>2)</sup>, welches Er jetzt aus  $\beta$ -Thiotolen und Acetylchlorid mittelst Aluminiumchlorid darstellte, bei  $25^\circ$  schmilzt und bei  $232$  bis  $233^\circ$  (corr.) siedet. Das aus diesem Keton dargestellte *Phenylhydrasid* schmilzt bei  $127$  bis  $128^\circ$ , das *Acetoxim* bei  $125^\circ$ , das *Mononitroderivat* bei  $120$  bis  $121^\circ$ . Das von Demuth früher beschriebene, aus Theerthiotolen dargestellte Methylacetothiënon ist

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1859. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1635.

nach Seinen jetzigen Angaben ein Gemisch zweier Isomeren gewesen.

O. Pampel und G. Schmidt<sup>1)</sup> stellten mit Hülfe der Aluminiumchloridreaction *Phenyläthylketon* (*Propiophenon*),  $C_6H_5COC_2H_5$ , — aus Propionylchlorid und Benzol — *Naphtylmethylketon* (*Acetonaphton*),  $C_{10}H_7COCH_3$ , — aus Acetylchlorid und Naphtalin — dar und verwandelten diese Ketone in die üblichen Derivate. — Phenyläthylketon siedet bei 210 bis 211°; sein *Acetoxim*,  $C_6H_5C(NOHC_2H_5)$ , ist ein farbloses Oel; das *Bromid*,  $C_6H_5COC_2H_5Br$ , ein dunkles Oel, liefert mit Anilin das bei 38° schmelzende *Anilid*,  $C_6H_5COC_2H_5NHC_6H_5$ , mit Rhodankalium das ölige *Rhodanid*,  $C_6H_5COC_2H_5SCN$ . Das Phenylhydrazid des Ketons ist gleichfalls ölig. — Das Naphtylmethylketon siedet bei 296 bis 299°, sein *Acetoxim*,  $C_{10}H_7C(NOHC_2H_5)$ , schmilzt bei 101°, das *Phenylhydrazid*,  $C_{10}H_7C(N_2HC_6H_5)CH_3$ , bei 146°; das ölige Bromid liefert ein bei 130° schmelzendes *Anilid*,  $C_{10}H_7COCH_3NHC_6H_5$ , und das *Rhodanid* der Formel,  $C_{10}H_7COCH_3SCN$ .

K. Elbs<sup>2)</sup> gab ausführlichere Vorschriften zur *Darstellung* von *Homologen des Benzophenons*, zur *Reduction* der *Ketone* zu *secundären Alkoholen*, zur Darstellung der  $\beta$ -*Pinakoline* und *Synthese* von *Anthracenen* durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen, worüber bereits berichtet worden ist<sup>3)</sup>.

K. Krekeler<sup>4)</sup> untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf einige *aromatische Ketone*. — *Benzylmethylketon*,  $C_6H_5CH_2COCH_3$ , mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Reaction, die sich dann von selbst vollendet, erhitzt, wird in *Benzylsulfosäure*,  $C_6H_5CH_2SO_3H$ , und Essigsäure zerlegt; läßt man dagegen die Säure bei Wasserbadtemperatur auf das Keton wirken, oder wendet man bei gewöhnlicher Temperatur Pyroschwefelsäure an, so entsteht *Benzylmethylketonsulfosäure*, deren *Bleisalz* die Zusammensetzung  $(CH_3COCH_2C_6H_5SO_3)_2Pb$  besitzt. — Aus *Acetophenon* und concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, oder Pyro-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2896. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 180. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 583, 1646; f. 1884, 1053. — <sup>4)</sup> Ber. 1866, 2623; vgl. diesen Bericht, S. 1646.

schwefelsäure bei anfänglicher Kühlung, entsteht *Acetophenonsulfosäure*,  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , deren normal zusammengesetztes Bleisalz sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Die Säure selbst ist sehr hygroskopisch; mit *Phenylhydrazin* verbindet sie sich zu der in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , welche durch Aetzbaryt leicht in ihre Componenten zerlegt wird. — Bei höherer Temperatur wird Acetophenon durch Schwefelsäure unter Bildung von Benzolsulfosäure und Benzoëssäure unter lebhafter Reaction angegriffen. — Aus *Isobutyrothiënon* (vergl. diesen Bericht, Seite 1188) bildet sich auf analoge Weise *Isobutyrothiënon-sulfosäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}-\text{C}_4\text{H}_7\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$ , und aus dieser durch *Phenylhydrazin* die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_7\text{S}-\text{SO}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , welche aus heissem Wasser gleichfalls in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Nach H. Gautier<sup>1)</sup> entsteht bei Einwirkung von *Chlor* auf den Dampf von *Acetophenon* ein bei 240 bis 250° siedendes Gemenge von *Mono-*, *Di-* und *Trichloracetophenon* und ein solches vom Siedepunkt 260 bis 290°, welches aus *Tri-* und *Tetrachloracetophenon* besteht. Durch fractionirte Destillation lassen sich diese Chloracetophenone jedoch nicht von einander trennen. Das Trichlorproduct erhielt Er aus *Trichloracetylchlorid* und *Benzol* mittelst der Aluminiumchloridreaction, das *Dichloracetophenon* nach derselben Methode aus *Dichloracetylchlorid*. Das erstere,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCl}_3$ , ist eine farblose, wie Pfeffer riechende und beissend schmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1,427 bei 16°, die bei 249° nicht ganz unzersetzt siedet und bei  $-20^\circ$  noch nicht fest wird. Benzoylameisensäure konnte aus dieser Verbindung weder durch Wasser noch durch alkoholisches Kali erhalten werden. — *Dichloracetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCl}_2$ , siedet bei 247 bis 248°, besitzt das spec. Gewicht 1,338 bei 15° und wird, im Gegensatz zum Monochlorderivat, von dem es auf diese Weise getrennt werden kann, durch kochendes Wasser nicht angegriffen. — Beide

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 45, 873; Compt. rend. 103, 812; vgl. JB. f. 1877, 629.

Chloracetophenone werden durch Kaliumpermanganat zu Benzoësäure oxydirt.

A. Claus<sup>1)</sup> hat über das Verhalten *aromatischer Ketone* gegen concentrirte *Schwefelsäure* ähnliche Beobachtungen wie Krekeler (S. 1644) gemacht. Nach Ihm wird *Mesitylphenylketon*,  $C_9H_{11}COC_6H_5$ <sup>2)</sup> durch Schwefelsäure beim Erwärmen in Benzoësäure und *Mesitylensulfosäure* gespalten, deren *Baryumsalz*,  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ , mit 9 Mol. Wasser krystallisirt; *Phenyl-p-cymylketon*<sup>3)</sup> liefert Benzoësäure und *Cymol- $\alpha$ -sulfosäure*; aus *Pseudocumylphenylketon* (Siedepunkt 328 bis 329°) entstehen Benzoësäure und *Trimethylbenzolsulfosäure*,  $C_6H_2(C_2H_5)_3[O_2(SO_3H)]_{[3]}$ ; aus  *$\alpha$ -Naphthylphenylketon*<sup>4)</sup> Benzoësäure und  *$\beta$ -Naphthylsulfosäure*. Dagegen giebt rauchende Schwefelsäure in der Kälte, oder englische Schwefelsäure bei mäßig gesteigerter Temperatur Veranlassung zur Bildung von Sulfosäuren; so wurde eine *Mesitylphenolketonsulfosäure*,  $(C_{16}H_{15}O)SO_3H$ , und eine *p-Xylylphenylketondisulfosäure* dargestellt; das *Baryumsalz* der letzteren,  $(C_{15}H_{13}O-SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ , besteht aus warzenförmigen Krystallaggregaten<sup>5)</sup> (vgl. S. 1644).

Nach C. Engler und P. Riehm<sup>6)</sup> ist der durch Einwirkung von Ammoniak auf *Acetophenon* bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entstehende, bereits vor längerer Zeit beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 130° wahrscheinlich ein *Triphenylpyridin*,  $C_{23}H_{17}N = \overline{N=C(C_6H_5)-CH=C(C_6H_5)-CH=C(C_6H_5)}$ <sup>7)</sup>. Bei Einwirkung von *Aceton* oder *Mesityloxyd* auf Ammoniak oder *Acetamid* scheint ein *Trimethylpyridin* zu entstehen. — Diesen Angaben gegenüber machten F. Canzoneri und G. Spica<sup>8)</sup> auf Ihre<sup>9)</sup> früheren Arbeiten über die nämlichen Reactionen aufmerksam.

O. Jacoby<sup>10)</sup> beschrieb Versuche zur Darstellung einiger *Cyanhydrine* und *Amidoxime* von *Ketonen* und *Diketonen*, im Anschluß an die Beobachtungen von Tiemann, wonach sich

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2879. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1646. — <sup>3)</sup> JB. f. 1890, 446; f. 1891, 863. — <sup>4)</sup> Vgl. diesen Bericht, Elbs und Steinicke. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 1053. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 40. — <sup>7)</sup> JB. f. 1873, 489. — <sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 104; Ber. 1886, 818. — <sup>9)</sup> JB. f. 1884, 1048. — <sup>10)</sup> Ber. 1896, 1514.

aus Mandelsäurenitril und Hydroxylamin Phenylloxäthenylamidoxim bildet<sup>1)</sup>. Aus dem — mit Acetophenon noch gemengten — *Acetophenoncyanhydrin*,  $C_6H_5C(OH,CN)CH_3$ <sup>2)</sup> und *Hydroxylamin* erhielt Er jedoch kein Acetoxim, sondern nur *Phenylmethylketoxim*,  $C_6H_5C(NOHC)CH_3$ <sup>3)</sup>. Durch mehrstündiges Erwärmen des obigen Gemenges mit Anilin bildete sich  $\alpha$ -*Phenyl- $\alpha$ -anilidopropionitril*,  $C_6H_5C\equiv(-CH_2,-CN)-NHC_6H_5$ , aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzp.  $152^\circ$  krystallisirend. In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in Alkohol und Benzol löst sie sich schwer, in Aether leicht. Mit Hydroxylamin entstand aus ihr gleichfalls das *Phenylmethylketoxim*. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Anilidonitril zu  $\alpha$ -*Phenyl- $\alpha$ -anilidopropionsäureamid*,  $C_6H_5C\equiv(-CH_2,-CONH_2)-NHC_6H_5$ , verseift, welches aus Alkohol in weissen, bei  $119^\circ$  schmelzenden Drüsen krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Anilidonitrils entstehen Salmiak und das symmetrische *Triphenylbenzol*,  $C_6H_5(C_6H_5)_3$ <sup>4)</sup>. — *Zimmtsäuremethylketon*,  $C_6H_5CH=CH-CO-CH_3$ , liefert keine beständige Verbindung mit Blausäure; durch *Hydroxylamin* wird es in das *Zimmtsäuremethylketoxim*,  $C_6H_5C_2H_2C(NOHC)CH_3$ , übergeführt, welches aus heissem Wasser in weissen, glänzenden, bei  $110^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Aus *Benzil* und nascirendem Cyanwasserstoff bildet sich leicht *Benzildicyanhydrin*,  $C_6H_5C\equiv(-OH,-CN)-C\equiv(-OH,-CN)C_6H_5$ , schon bei gewöhnlicher Temperatur<sup>5)</sup>; es schmilzt bei  $132^\circ$  und zerfällt dabei — ebenso wie beim Lösen in Alkohol — in Benzil und Blausäure.

A. Claus<sup>6)</sup> hat auf die früher angegebene Weise, durch Behandlung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* mit *Acetylchlorid* und *Chloraluminium*<sup>7)</sup> eine Reihe gemischter *Methylketone* dargestellt und auf ihre Oxydirbarkeit durch kalte Kaliumpermanganatlösung zu  $\alpha$ -*Ketonsäuren* untersucht. Bei der in Rede stehenden Reaction bildet sich gewöhnlich nur ein Methylketon. — *o-p-Di-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, 494; vgl. auch JB. f. 1885, 1145. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 795, 813. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, 758. — <sup>4)</sup> JB. f. 1874, 449. — <sup>5)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 991, 992. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 230. — <sup>7)</sup> JB. f. 1885, 1644.

*methyacetylbenzol*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1,3]}(COCH_3)_{[4]}$ , aus *m*-Xylol ist ein farbloses, nach Pfefferminze riechendes Oel, welches bei 227 bis 228° siedet. Es geht leicht in *o*-*p*-*Dimethylbenzoylameisensäure* (*o*-*p*-*Dimethylphenylglyoxylsäure*),  $C_6H_3(CH_3)_2COCO_2H$ , über, die sich aus ihren Salzen ölig abscheidet, allmählich erstarrt und dann bei 85° wieder schmilzt. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und Xylylsäurealdehyd, ebenso, wenn sie mit Basen gekocht wird. Ihr *Baryum*- und *Calciumsalz*, kleine Nadeln, krystallisiren mit 2 Mol. Wasser, das normal zusammengesetzte *Silbersalz* krystallisirt aus heißem Wasser in Nadelchen. Durch verdünnte Salpetersäure wird diese Säure zu Dimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkte 126° oxydirt. — Aus *o*-Xylol wurde *m*-*p*-*Dimethylphenylmethylketon*,  $C_6H_3(CH_3)_{[1,2]}(COCH_3)_{[4]}$ , ein bei 243° siedendes Oel, erhalten, welches durch Permanganat nur zu *p*-Xylylsäure (Schmelzpunkt 163°) oxydirt wird. Dieses Keton liefert jedoch, im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen, mit Salzsäure und mit fünffach Chlorphosphor krystallisirende Condensationsproducte, mit ersterer ein solches der Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}O$  und dem Schmelzpunkt 113 bis 114°, mit letzterem ein bei 165° schmelzendes. — Aus *Oymol* wurde *o*-*Methyl-m*-*propylacetylbenzol*<sup>1)</sup>,  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(COCH_3)_{[2]}(C_3H_7)_{[4]}$ , dargestellt. Es siedet bei 245 bis 250° und liefert bei der Oxydation eine allmählich erstarrende Ketonsäure, die leicht in Kohlensäure und einen ähnlich wie Benzaldehyd riechenden Aldehyd zerfällt, und welche durch Salpetersäure zu *Methylisophtalsäure* oxydirt wird, an deren Identität mit *β*-*Xylidinsäure* Claus jetzt nicht mehr zweifelt<sup>2)</sup>. — Durch Oxydation von *Acetophenon* mit Kaliumpermanganat liefs sich nur Benzoësäure, nicht Benzoylameisensäure,  $C_6H_5COCO_2H$ , erhalten. — Aus *Toluol* entstand bei der besprochenen Reaction nur das bei 220° siedende, ähnlich wie Nitrobenzol riechende *p*-*Methylphenylmethylketon*,  $CH_3C_6H_4COCH_3$ , welches bei der Oxydation nur Terephtalsäure lieferte, sich aber leicht durch Salzsäure u. s. w. condensiren liefs.

<sup>1)</sup> Nicht *o*-Methyl-*p*-propyl, wie im Original steht. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. I 1885, 1645.



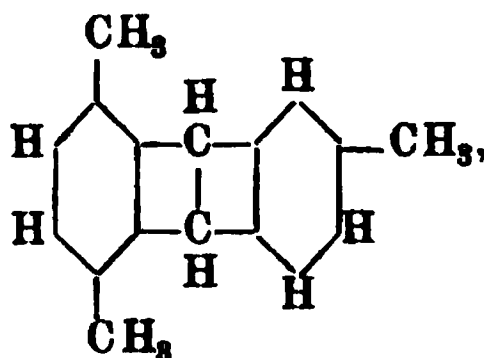
Fr. R. Japp und J. Raschen<sup>1)</sup> erhielten durch 16 stündiges Erhitzen von *Benzophenon* mit dem doppelten Gewicht an gepulvertem Schwefelphosphor die von Engler<sup>2)</sup> bereits beschriebene *Substanz*  $C_{26}H_{22}S_2$ , welche aus Benzol entweder in großen, tafelartigen, wahrscheinlich benzolhaltigen Krystallen, oder in Nadeln erhalten wird. Bei  $200^\circ$  färbt sie sich tiefblau. — Bei  $140^\circ$  entsteht aus Benzophenon und Schwefelphosphor die Verbindung  $C_{26}H_{20}P_2S_5$ , welche aus Benzol durch Petroläther als mikrokrySTALLINISCHES Pulver abgeschieden wird. Sie schmilzt bei  $226$  bis  $227^\circ$  und nimmt dabei eine tiefblaue Farbe an. Durch Chromsäure wird sie unter Bildung von Benzophenon oxydirt. Japp und Raschen glauben, daß ihr folgende Constitutionsformel zukomme  $S=[-P=(-S-)_2=C(C_6H_5)_2]_2$  und nennen sie *Benzophenoniden-pyrothiophospit*.

A. Claus und E. Fickert<sup>3)</sup> berichteten, in Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>4)</sup>, über die *Oxydation* von *p-Xylyläthylketon*,  $(CH_3)_2C_6H_3COC_2H_5$ , welches Sie üblicher Weise mittelst Aluminiumchlorid aus p-Xylol und Propionylchlorid darstellten und als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack beschrieben. Es siedet bei  $237$  bis  $238^\circ$  und ist leichter wie Wasser. Durch Oxydation desselben in sehr verdünnter Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen *p-Xylyl- $\beta$ -ketonsäure* (*o-m-Dimethylbenzoylessigsäure*),  $(CH_3)_2C_6H_3COCH_2CO_2H$ , und Xylylcarbonsäure. Das *Baryumsalz* der ersteren,  $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, glatten, meist säulenförmigen Prismen und ermöglicht eine leichte Trennung beider Säuren. Die Ketonsäure krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in großen, bei  $132^\circ$  schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht lösen. Das leicht lösliche *Natriumsalz*,  $C_{11}H_{11}O_3Na \cdot H_2O$ , besteht aus undeutlich krystallinischen Krusten; das schwer lösliche *Calciumsalz*,  $[(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca]_2 \cdot 5H_2O$ , krystallisirt in farblosen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 478. — <sup>2)</sup> JB. f. 1878, 537. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3182. — <sup>4)</sup> Vgl. diesen Bericht, A. Claus, S. 1646 u. 1647 f.

Nadeln; das *Silbersalz*,  $C_{11}H_{11}O_3Ag$ , ein weißer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, färbt sich leicht braun.

Von K. Elbs und G. Olberg<sup>1)</sup> wurde *Di-p-xylylketon*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$ , aus *p*-Xylol und Phosgen mittelst Aluminiumchlorid dargestellt und als blaßgelbe, dicke, bei 325 bis 327° siedende Flüssigkeit beschrieben; durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Kalilauge erhielten Sie das *Di-p-xylylcarbinol*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CHOH$ , welches aus heißem Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Durch mehrstündiges Kochen des Ketons entsteht aus ihm unter Wasserabspaltung  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trimethylanthracen,  $C_{14}H_7(CH_3)_3 =$



welches bei 227° schmilzt und durch Chromsäure zu einem bei 184° schmelzenden  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trimethylanthrachinon,  $C_{14}H_5O_2(CH_3)_3$ , oxydirt wird<sup>2)</sup>.

A. Claus und P. Feist<sup>3)</sup> haben  $\alpha$ -Naphthylmethylketon,  $C_{10}H_7COCH_3$ , auf dieselbe Weise wie Pampel und Schmidt (siehe Seite 1644) dargestellt; nach Ihnen erstarrt es in einer Kältemischung und schmilzt dann, abgepresst, erst bei 34°; es siedet bei 295 bis 297° und liefert im Uebrigen die von Pampel und Schmidt bereits beschriebenen Derivate; Claus und Feist geben jedoch für das *Acetoxim* den Schmelzpunkt 145°, für das *Phenylhydrazid* den Schmelzpunkt 173° an. Durch verdünnte, wässrige Kaliumpermanganatlösung wird das Keton zu  $\alpha$ -Naphthylglyoxylsäure ( $\alpha$ -Naphthoyleisensäure),  $C_{10}H_7-CO-CO_2H$ , oxydirt, die Sie als unbeständige Substanz beschreiben, welche bei weiterer Oxydation leicht in Kohlensäure und  $\alpha$ -Naphthoësäure,  $C_{10}H_7CO_2H$ , übergeht. Ihr *Calciumsalz*,  $[(C_{12}H_7O_3)_2Ca]_2 \cdot 9H_2O$ , bildet Kry-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 408. Wahrscheinlich ein *Di-m-xylylketon* ist früher von Ador und Rilliet aus Xylol, Phosgen u. Aluminiumchlorid dargestellt worden; vgl. Ber. 1878, 399. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 1053. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 3180.

stallkrusten und ist in kaltem, wie in heißem Wasser fast gleich löslich; das *Baryumsalz*,  $[(C_{12}H_7O_3)_2Ba]_2 \cdot 9H_2O$ , ähnelt ihm sehr; das *Silbersalz*,  $C_{12}H_7O_3Ag$ , besteht aus einem weissen Niederschlag, der sich leicht braun färbt <sup>1)</sup>).

Rospendowski <sup>2)</sup> hat  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphthylphenylketon* <sup>3)</sup> und zwar vorwiegend das letztere, aus *Benzoylchlorid* und *Naphtalin* mittelst Aluminiumchlorid dargestellt. Durch Brom wird die in Chloroform gelöste  $\alpha$ -Verbindung in ein bei  $100,5^\circ$  schmelzendes *Monobromderivat*,  $C_{17}H_{11}BrO$ , übergeführt, welches aus Aether oder Benzol und Ligroin in durchsichtigen Tafeln krystallisirt und unzersetzt sublimirt. — Nach K. Elbs und G. Steinicke <sup>4)</sup>, welche dasselbe Bromid durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons im Sonnenlichte darstellten, schmilzt es bei  $98^\circ$  und wird es durch kalte, rauchende Salpetersäure in *Monobromdinitro- $\alpha$ -naphthylphenylketon* übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, tiefgelben Formen; es sintert bei  $67^\circ$  zusammen und schmilzt bei  $90^\circ$  unter Zersetzung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird nach Denselben das Bromid nicht gespalten, sondern in *Monobrom- $\alpha$ -naphthylphenylketonsulfosäure* übergeführt, die aus Wasser in silberglänzenden, bei  $116^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ihr *Bleisalz*,  $(C_{17}H_{10}BrOSO_3)_2Pb$ , krystallisirt nicht gut. — Nach Rospendowski wird das  $\alpha$ -Keton durch Chromsäuremischung zu *Benzoylphtalsäure*,  $C_6H_5COC_6H_3(CO_2H)_2$ , oxydirt. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt  $155^\circ$ ; in heißem Wasser ist sie ziemlich löslich. — Nach Elbs und Steinicke spaltet sich das  $\alpha$ -*Naphthylphenylketon* unter dem Einfluß concentrirter Schwefelsäure in Benzoësäure und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure; bei der Reduction desselben entsteht ein *Pinakolin*,  $C_{34}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7)_2(C_6H_5)C-CO-C_6H_5$ , welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in kleinen, farblosen Körnern erhalten wird, die bei 100 bis  $110^\circ$  zusammensintern und bei  $130^\circ$  schmelzen. Durch alkoholisches Kali wird es zu *Dinaphthylphenylcarbinol*,  $(C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)OH$ , und

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1883, 1217. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 872. — <sup>3)</sup> JB. f. 1873, 484. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1965.

Benzaldehyd gespalten. Das Carbinol schmilzt unscharf bei 160 bis 170°.

E. Nölting und C. Kohn<sup>1)</sup> erhielten aus *m*-Phenylendiphenylketon (*Isophthalophenon*<sup>2)</sup>) ein in weißen Warzen vom Schmelzp. 201° krystallisirendes *Monoxim*,  $C_6H_4=[-COC_6H_5, -C(NOH)C_6H_5]$  mittelst Hydroxylamin. Ein damit isomeres, bei 212 bis 213° schmelzendes bildet sich aus dem *p*-Phenylendiphenylketon (*Terephthalophenon*),  $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ , welches letztere Sie aus Terephthalylchlorid, Aluminiumchlorid und Benzol darstellten; es krystallisirt aus Benzol in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 156 bis 157° und ist in Alkohol schwer löslich. In keines der beiden Diketone liefs sich eine zweite (NHO)-Gruppe einführen. — Aus *Succinylchlorid* oder *Brenzweinsäurechlorid*, Benzol und Aluminiumchlorid erhielten Nölting und Kohn lactonartige Körper (vgl. S. 1657).

C. Graebe und A. Feer<sup>3)</sup> haben das *o*-Dioxybenzophenon,  $CO(C_6H_4OH)_2$ , näher untersucht, welches man aus *Diphenylketonoxyd* nach Ihnen am besten durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit je 2 Thln. Alkohol und Kalihydrat auf 180° darstellen kann<sup>4)</sup>. Es destillirt zwischen 330 bis 340°, liefert ein *Kaliumsalz* der Formel  $CO(C_6H_4OK)_2$  und verbindet sich mit *Phenylhydrazin* zu einem in Alkali löslichen Phenylhydrazid,  $(C_6H_4OH)_2CN-NHC_6H_5$ , vom Schmelzpunkt 152°, mit *Hydroxylamin* zu einer bei 99° schmelzenden Substanz. — Der *Methyläther*,  $CO(C_6H_4OCH_3)_2$ , schmilzt nach Graebe und Feer bei 104° und giebt ein bei 188° schmelzendes *Acetoxim*,  $(C_6H_4OH)_2CNOH$ ; der *Aethyläther*,  $CO(C_6H_4OC_2H_5)_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen bei 109° schmelzenden Nadeln. Beide Aether sind gegen Alkalien äufserst beständig. Das *Phenylhydrazid* des Aethyläthers,  $(C_6H_4OC_2H_5)_2C=N, HC_6H_5$ , schmilzt bei 114°. — Die *Acetylverbindung*  $CO(C_6H_4-O-COCH_3)_2$  schmilzt nach Ihnen bei 96°. — Durch Erhitzen der *Salicylsäureester* von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und von *p*-Kresol<sup>5)</sup> erhielten Dieselben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylenphenylketonoxyd,  $C_6H_4=(-O-, -CO-)=C_{10}H_6$  (Schmelz-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 146. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, 718. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2607; vgl. auch Chem. Centr. 1886, 797 (Ausz.). — <sup>4)</sup> JB. f. 1883, 984, 986; f. 1884, 1049. — <sup>5)</sup> Vgl. JB. f. 1885, 1227.

punkt  $155^{\circ}$  resp.  $140^{\circ}$ ), resp. *Toluylenphenylenketonoxyd*,  $C_6H_4= (-O-, -CO-) = C_6H_3CH_3$  (Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ ). Bei der Destillation der Salicylsäureester tritt neben dem zu ihrer Darstellung benutzten Phenol auch stets gewöhnliches Phenol auf, ferner Kohlensäure. — Nach Denselben ist *Euxanthonsäure* ein *Tetraoxybenzophenon*,  $C_6H_3(OH)_2COC_6H_3(OH)_2$ , wofür auch die Existenz einer von Ihnen dargestellten Acetylverbindung spricht <sup>1)</sup>.

F. R. Japp und W. H. Wilson <sup>2)</sup> untersuchten einige der Verbindungen, welche bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Benzoïn* entstehen <sup>3)</sup>. — Im Gegensatze zu früheren Angaben fanden Sie, daß sich *Benzoïn*am,  $C_{28}H_{24}N_2O$ , in Alkohol löst und aus ihm in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt zwischen  $190$  bis  $220^{\circ}$  und färbt in reinem Zustande concentrirte Schwefelsäure nicht mehr roth. Diese Rothfärbung rührt von *Benzoïn*imid her, welches nach Japp und Wilson als *Ditolanazotid* von der Formel  $C_{28}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2 = C_9 = N_2 = C_9 = (C_6H_5)_2$  aufzufassen ist. Man erhält dasselbe sehr leicht, wenn man *Benzil* mit essigsauerm Ammoniak so lange erhitzt, bis das letztere sich verflüchtigt hat. Von gesättigter alkoholischer Salzsäure wird das *Azotid* reichlich aufgenommen; auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus und läßt es sich auf diese Weise von Lophin, *Benzoïn*am und *Benzoïn*idam (s. unten) trennen. Es schmilzt bei  $246^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es erst gegen  $200^{\circ}$  unter Abspaltung von Ammoniak angegriffen. — Die bereits in der oben citirten Erdmann'schen Arbeit erwähnte, gleichfalls aus *Benzoïn* und Ammoniak entstehende, körnige Substanz nennen Japp und Wilson *Benzoïn*idam; ihre Formel ist  $C_{28}H_{23}NO_2$ . Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, wohlausgebildeten Tafeln oder Prismen und schmilzt bei  $199^{\circ}$ .

K. Voigt <sup>4)</sup> berichtete über die Einwirkung *primärer aromatischer Amine* auf *Benzoïn*. Bei drei- bis vierstündigem Er-

<sup>1)</sup> JB. f. 1869, 598. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 825. — <sup>3)</sup> JB. f. 1865, 338. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, 1.

hitzen des letzteren mit *Anilin* (gleiche Moleküle) auf circa 200° bildet sich das bei 99° schmelzende *Anilbenzoin*,  $C_{20}H_{17}NO$ , für welches Er die Constitutionsformel  $C_6H_5C(NC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$  annimmt. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelblichen Tafeln, löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Aceton und wird durch Mineralsäuren zum Theil in leicht zerfallende *Salze*, zum Theil in Anilin, Benzaldehyd und braune Substanzen verwandelt. Mit alkoholischem Kali erhitzt, giebt das Anilbenzoin eine purpurviolette Färbung. *Nitrosoanilbenzoin*,  $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5C[N-C_6H_4-NO]CH(OH)C_6H_5$ , aus alkoholischem Anilbenzoin durch Natriumnitrit und Salzsäure oder gasförmige salpetrige Säure dargestellt, scheidet sich aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 140° schmelzen. Es bräunt sich an der Luft schon bei 90° und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Unter Ausschluss von Wasser wirkt salpetrige Säure verharzend auf das Anilbenzoin; nur zu geringem Theile wird auch in diesem Falle die soeben beschriebene Nitrosoverbindung gebildet. — *Acetylanilbenzoin*,  $C_{22}H_{19}NO_2 = C_6H_5C(NC_6H_5)CH(O_2C_2H_5)C_6H_5$ , krystallisirt aus Benzol in mikroskopischen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind; es schmilzt bei 153°. Aus *Acetylbenzoin* und *Anilin* konnte es nicht dargestellt werden; beim Erhitzen beider Substanzen auf 200° entstanden an seiner Stelle Anilbenzoin und Essigsäure. — *Monobromanilbenzoin*,  $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5C(NC_6H_4Br)CH(OH)C_6H_5$ , durch Einwirkung von Brom auf ätherisches Anilbenzoin erhalten, krystallisirt aus Aceton in kleinen compacten, gelblichen Prismen, die bei 167 bis 168° schmelzen; bei 210° tritt plötzlich Zersetzung ein. — Beim Erhitzen von Anilbenzoin mit trockenem Zinkstaub wird dasselbe vorwiegend zu Anilin und Benzaldehyd, in geringerem Masse zu Desoxybenzoin reducirt. Letzteres bildet sich auch, wenn die Reduction durch Zinn und Salzsäure, oder durch Zinkstaub und Eisessig bewirkt wird. Dagegen entsteht bei Anwendung von Natriumamalgam und alkalischer Lösung *Hydrobenzoinanilid*,  $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5CH(NHC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$ , welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann und dann aus weissen Nadelchen vom

Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  besteht. Das *schwefelsaure Salz* desselben setzt sich aus 20- bis 30proc. Schwefelsäure in weissen Körnern ab; es schmilzt bei  $177^{\circ}$  und ist gegen heisse Schwefelsäure sehr beständig, durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung der Base zerlegt. Kalte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erzeugt aus dem Hydrobenzoïnanilid einen gelben, sehr unbeständigen Nitrokörper. — *o-Tolilbenzoïn* konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wurde nicht weiter untersucht. — *p-Tolilbenzoïn*,  $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$ , krystallisirt aus Alkohol in gelben, biegsamen Nadeln, die bei  $144^{\circ}$  schmelzen; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am besten in Aceton und Benzol. Gegen salpetrige Säure und Mineralsäuren verhält es sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn. Bei seiner Oxidation mit Kaliumpermanganat bildet sich Benzoësäure; mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erwärmt, liefert es je nach der Dauer der Einwirkung *Mononitro-p-tolilbenzoïn*,  $C_{21}H_{18}NO(NO_2)$ , rothe Krystalle mit grünlichem Metallglanz, die bei  $153^{\circ}$  schmelzen, *Dinitro-p-tolilbenzoïn*,  $C_{21}H_{17}NO(NO_2)_2$ , mikroskopische, goldgelbe Prismen, die bei  $195^{\circ}$  schmelzen — und eine nicht näher untersuchte, bei  $125^{\circ}$  schmelzende Substanz. — *Hydrobenzoïn-p-toluidid*,  $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5CH(NHC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$ , mittelst Natriumamalgam aus p-Tolilbenzoïn dargestellt, erscheint aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ . —  *$\beta$ -Naphtilbenzoïn*,  $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_{10}H_7)CH(OH)C_6H_5$ , aus Benzoïn und  $\beta$ -Naphtylamin bei 210 bis  $220^{\circ}$  gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $130^{\circ}$  liegt. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Anilbenzoïn; die ihm entsprechende Nitrosoverbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen. — *Benzil* und *Anilin* reagiren, wenn sie einige Stunden im molekularen Verhältniss auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden, unter Bildung von *Anilbenzil*,  $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5C(NC_6H_5)COC_6H_5$ , auf einander. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in gelben Prismen vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ ; gegen Schwefelsäure verhält sie sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn.



Nach L. Knorr<sup>1)</sup> gehen *Doppelketone* der Stellung 1,4 sehr leicht in *Pyrrolderivate* über, wenn man sie in Eisessig löst, eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit kocht. Da sich die Pyrrolderivate in der Lösung sehr leicht dadurch erkennen lassen, daß sie nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen Fichtenspan roth färben, so empfiehlt Knorr diese Reaction zum *Nachweis* genannter Ketone. Es gelingt auf diese Weise noch, 1 mg *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* in einer Verdünnung von 1:5000 nachzuweisen. Knorr benutzte die Reaction, um die Stellung des Broms in dem *Monobromlävulinsäure-Aethyläther*,  $\text{CH}_2\text{BrCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{COCHBrCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , nachzuweisen. Der Ester wurde durch die äquivalente Menge Natriumacetessigester in nicht völlig rein erhaltenen *Diacetglutarsäure-Aethyläther*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , übergeführt; da dieser, in angegebener Weise mit Ammoniak behandelt, in *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure-Aethyläther* — glänzende, bei 109 bis 110° schmelzende, in Wasser unlösliche Blättchen,  $\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)$  — übergeht, so kann dem gebromten Aether nur die erste oder zweite, wahrscheinlich die zweite der obigen Formeln zukommen, da nur in diesen Fällen der Glutarsäureester ein Diketon 1,4 ist: entweder  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . — *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure*, aus dem Ester durch längeres Kochen mit wässriger Natronlauge erhalten, krystallisirt in feinen, bei 196° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzenden Prismen. Durch Mineralsäuren wird sie violett gefärbt; beim Schmelzen entsteht aus ihr wahrscheinlich *Trimethylpyrrol*.

F. Münchmeyer<sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten verschiedener *Diketone* gegen *Hydroxylamin*. Aus *Dibutyryl*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{COC}_3\text{H}_7$ , welches durch Behandeln einer ätherischen Lösung von *Butyrylchlorid* mit Natrium als ein zwischen 240 und 260° siedendes Oel erhalten worden war, entstand das *Butyrylmonoxim*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COC}(\text{NOH})\text{C}_3\text{H}_7$ , ein dickes, gleichzeitig nach Buttersäure-

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 46. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1845.

äther und nach Chinolin riechendes Oel, in concentrirter Salzsäure leicht löslich und in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Butyryldioxim konnte nicht erhalten werden. — *Terephthalophenon* — welches Münchmeyer aus *Terephталylchlorid* und *Benzol* mittelst Aluminiumchlorid darzustellen empfiehlt — liefert, ebenso wie *Isophthalophenon*, im Gegensatze zu den Angaben von Nölting und Kohn (vergl. S. 1652) ein *Dioxim*,  $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=NOH]_2$ ; das erstere schmilzt bei  $235^\circ$ , das letztere bei  $70$  bis  $75^\circ$ . — Aus *Diacetylbernsteinsäureäther*,  $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)COCH_3$ , und Hydroxylamin entsteht ein *Dioxim*,  $CH_3C(NOHC_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)C(NOHC_2H_5)CH_3$ , welches in weissen Nadeln krystallisirt und bei  $190^\circ$  unter Verpuffung schmilzt. Das ihm entsprechende Bleisalz,  $C_{17}H_{18}O_6N_2Pb$ , ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag. — Bei der Einwirkung von *Zinkäthyl* auf ätherisches *Terephталylchlorid* entsteht *Aethylterephталyl*,  $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ , welches aus Aether in weissen, bei  $220^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe verbindet sich nicht mit *Hydroxylamin*, wohl aber mit *Phenylhydrazin* und erinnert in dieser Beziehung an das Phtalid (vergl. diesen Bericht, Seite 1664). — Aus *Tetramethyldiamidobenzophenon*,  $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , und *Hydroxylamin* entsteht bei Einwirkung von Hydroxylamin die bei  $233^\circ$ <sup>1)</sup> schmelzende Verbindung  $HO-N=C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ .

Nach Fr. R. Japp und J. Raschen<sup>2)</sup> condensiren sich *Benzil* und *Isopropylalkohol* bei Gegenwart von kohlensaurem Kalium im Verlauf mehrerer Monate zu einer *Verbindung*  $C_{31}H_{28}O_4$ , welche in Alkohol schwer löslich ist und daraus in glänzenden, gelblichen Krystallen sich absetzt. Sie schmilzt bei  $147$  bis  $148^\circ$ . — Nach neueren Versuchen Derselben condensiren sich *Benzoin* und reiner *Aethylalkohol* nicht<sup>3)</sup>.

H. Klinger<sup>4)</sup> hat das von Ihm früher<sup>5)</sup> beschriebene *Isobenzil* weiter untersucht. Durch alkoholisches Kali wird es, ähnlich wie Benzil, unter vorübergehender Violettfärbung vorwiegend in Benzilsäure, zu geringem Theile in Benzoësäure übergeführt; von

<sup>1)</sup> Nach einer Berichtigung, Ber. 1887, 228. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 49, 832; vgl. JB. f. 1885, 1649. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1649. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 1862. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 994.

Salpetersäure wird es unter Bildung von Benzil und Benzoësäure, resp. Nitrobenzoësäuren angegriffen. Nach Hintze krystallisiert es monosymmetrisch [ $a : b : c = 0,96083 : 1 : 0,82579$ ;  $\beta = 79^\circ 59' 40''$ ;  $0 P, \infty P, + P$ ;  $\infty P : \infty P = 86^\circ 50'$ ;  $0 P : \infty P = 82^\circ 45'$ ;  $0 P : + P = 54^\circ 4'$ ;  $+ P : + P = 68^\circ 15'$ ]. — Bei Versuchen, aus gewöhnlichem Benzil Isobenzil darzustellen, fand Derselbe, daß ersteres in ätherischer Lösung unter der Einwirkung des *Sonnenlichts* zu *Benzilbenzoïn*,  $C_{12}H_{10}O_6 = 2 C_6H_5COCOC_6H_5$ ,  $C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$ , reducirt wird. Das Benzilbenzoïn scheidet sich in kleinen, gekreuzten Krystallen oder in Form krystallinischer Krusten ab. Getrocknet besteht es aus einem glanzlosen weissen Krystallpulver, welches in durchscheinendem Lichte grünlichgelb aussieht. Es spaltet sich ungemein leicht in Benzil und Benzoïn: z. B. während des Schmelzens bei 134 bis 136°, oder beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln. Durch wässerige, heisse Kalilösung wird es bei Luftzutritt violett gefärbt, unter gleichzeitiger Spaltung in Benzil und Benzoïn, die nach und nach in Benzilsäure und Benzoësäure verwandelt werden. Erhitzt man das Benzilbenzoïn im Wasserstoffstrome mit wässerigem Alkali, so findet die Spaltung in seine Componenten zwar auch statt; die Violettfärbung aber tritt nicht ein und nur das Benzil wird in Benzilsäure übergeführt. — Im Anschluß hieran untersuchte Derselbe das Verhalten von *Benzil* und *Benzoïn* gegen wässerige Alkalien. Das erstere wird durch wässerige Kali- oder Natronlauge, ohne Violettfärbung, in Benzilsäure neben Benzoësäure und Benzaldehyd übergeführt; das letztere wird nur bei Gegenwart von Sauerstoff, und zwar unter Violettfärbung der Lösung, angegriffen; es verwandelt sich in Benzil, welches sich dann in beschriebener Weise weiter verändert. Zur *Darstellung* von *Benzilsäure*,  $(C_6H_5)_2OC(OH)CO_2H$ , empfiehlt Derselbe hiernach, 3 Thle. Benzoïn mit 4 Thln. Kalihydrat und 50 bis 60 Thln. Wasser im Luftstrome circa fünf Stunden zu erhitzen. Die so erhaltene Lösung schüttelt man zur Entfernung von Benzhydrol und etwas Benzaldehyd zuerst mit Aether aus und versetzt sie dann mit festem Kalihydrat, wodurch sich benzilsaures Kalium ausscheidet. — *Phenanthrenchinon* wird im Sonnen-

lichte in ätherischer Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyd zu *Phenanthrenhydrochinon* reducirt; *Anthrachinon* bleibt unter gleichen Bedingungen unangegriffen. — Der *Verlauf* der *Belichtung organischer Substanzen* ist wesentlich abhängig von der Natur des Lösungsmittels; in alkoholischer Lösung entstehen z. B. aus *Benzil* und Phenanthrenchinon andere Producte wie in ätherischer.

F. R. Japp und W. P. Wynne<sup>1)</sup> erhielten *Methyldiphenylglyoxalin*,  $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5\overline{C-NH-C(CH_3)=N-C}C_6H_5$ , indem Sie eine 40° warme alkoholische Lösung von 20 Thln. *Benzil* und 8,5 Thln. *Acetaldehyd* mit Ammoniak sättigten und nach 24 Stunden in Wasser eintrugen. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung in weissen Flocken ab und wird dann durch Auflösen in Salzsäure, Wiederabscheiden aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt. Sie bildet schwach gelbe, nach L. Fletscher orthorhombische Krystalle [ $a : b : c = 1,207 : 1 : 1,929$ ; beobachtet: (010), (001), (012), (201), (111), (112), (113); (011) : (010) = 27° 24'; (101) : (001) = 57° 58,5'; (110) : (100) = 50° 21'] und schmilzt bei 235°; eine schwache Base, giebt sie ein aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes *Chloroplatinat*,  $(C_{16}H_{15}NCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ ; ihr *salzsaures Salz* wird je nach den Bedingungen in langen, seideglänzenden Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten. — *Isobutyldiphenylglyoxalin*, auf ähnliche Weise aus *Isovaleraldehyd*, *Benzil* und Ammoniak dargestellt,  $C_{19}H_{20}N_2 = C_6H_5\overline{C-NH-C[CH_2CH(CH_3)_2]-N-C}C_6H_5$ , krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in seideglänzenden, bei 223° schmelzenden Nadeln; sein *Chloroplatinat*,  $(C_{19}H_{21}NCl)_2 \cdot PtCl_4$ , besteht aus einem amorphen, gelbbraunen Pulver oder kleinen Krystallen. — *Zimmtaldehyd* und *Benzil* liefern mit Ammoniak unter den angegebenen Bedingungen *Dibenzoyldicinnylendiamin*,  $C_{32}H_{28}N_2O_2$ , nach folgender Gleichung  $C_{14}H_{10}O_2 + 2C_6H_5CHCHCHO + 2NH_3 = 2H_2O + CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5)-CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5)$ .

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 462; vgl. JB. f. 1885, 1648.

Das Diamin scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung als weißes Pulver ab; es löst sich in heißem Phenol und wird daraus durch Alkohol in Form mikroskopischer Prismen wieder abgeschieden. Es schmilzt bei  $264^{\circ}$ ; wird es mit methylalkoholischem Kali einige Zeit auf  $150^{\circ}$  erhitzt, so zerfällt es in Benzoësäure und eine Verbindung  $C_{23}H_{23}N_2$ , welche aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt  $207^{\circ}$  sich abscheidet und von Japp und Wynne als *Benzenyldicinnnylendiamin*,

$C_6H_5 \overline{C=N-CH(CHCHC_6H_5)CH(CHCHC_6H_5)NH}$ , betrachtet wird. Ihr *Chloroplatinat*,  $(C_{23}H_{23}N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , besteht aus seideglänzenden, gelben Nadeln. — Ausser dem zuerst erwähnten Diamin entsteht bei der in Rede stehenden Reaction zwischen Ammoniak, Benzil und Zimmtaldehyd das in Alkohol lösliche *Cinnamilbenzil*,  $C_{37}H_{30}N_2O_3$ , welches nach folgender Gleichung sich bildet:  
 $2 C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHCH-CHO + 2 NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2 H_2O$ .  
 Es krystallisirt entweder in langen Nadeln oder in kurzen Prismen und schmilzt bei  $188^{\circ}$ . Durch methylalkoholisches Kali wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure und eine Substanz  $C_{30}H_{26}N_2O_2$  gespalten, die den Namen *Cinnidimabenzil* erhielt. Aus ihrer Phenollösung wird sie durch Alkohol als krystallinisches, bei  $283^{\circ}$  schmelzendes Pulver abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt Cinnimabenzil in Benzilimid, Zimmtaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak:  $C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2 H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_9H_8O + C_7H_6O_2 + NH_3$ .

Nach F. R. Japp und W. P. Wynne<sup>1)</sup> erhält man krystallisiertes *Imabenzil*<sup>2)</sup>, dem die Formel  $C_{35}H_{28}N_2O_3$  zukommt, wenn man Ammoniak in eine warme, bei  $40^{\circ}$  gesättigte alkoholische Lösung von Benzil leitet. Nach 24 Stunden scheidet sich Imabenzil in farblosen prismatischen Krystallen ab; in der Lösung finden sich Benzilimid und Bezilam. Aus Alkohol und noch besser aus Methylalkohol läßt sich Imabenzil leicht umkrystallisiren, wenn man es in fein gepulvertem Zustande mit ihnen erwärmt. Es schmilzt bei  $194^{\circ}$ ; schmilzt und zersetzt sich jedoch bereits bei  $140^{\circ}$ , wenn es dieser Temperatur einige Zeit ausge-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 49, 462. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 990.

setzt bleibt. Nach L. Fletcher krystallisirt es orthorhombisch [ $a : b : c = 1,525 : 1 : 0,788$ ; Formen: (110), (011); Winkel: (011): (010) =  $51^{\circ} 45'$ ; (101): (001) =  $27^{\circ} 20'$ ; (110): (100) =  $56^{\circ} 45'$ . Imabenzil entsteht nach Japp und Wynne folgender Gleichung gemäß:  $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHO + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + 2H_2O$ . Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird es in Benzilam,  $C_{21}H_{15}NO$ , Benzaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt:  $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{15}NO + C_7H_6O + C_7H_6O_2 + NH_3$ ; verdünnte, siedende Schwefelsäure dagegen spaltet es in Benzilimid, Benzil und Ammoniak:  $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_{14}H_{10}O_2 + NH_3$ ; in derselben Weise wirkt auch siedender Eisessig.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki<sup>1)</sup> fanden in Verfolg Ihrer Untersuchungen über die Condensation von *m*-Oxybenzoësäure<sup>2)</sup>, daß, wenn 1 Thl. der letzteren mit 2 Thln. Benzoësäure, 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser zehn Stunden auf 180 bis 200° erhitzt wird, sich *Anthrarufin*, *Erythrooxyanthrachinon*, *Anthraflavinsäure*, *m*-Benzdioxyanthrachinon und *Oxyanthrachinon* bilden. Zur Trennung dieser Substanzen wird das durch Wasser abgeschiedene und mit Wasser ausgekochte Reactionsproduct mit heißem Barytwasser behandelt, wobei Anthrarufinbaryum<sup>3)</sup> ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Erythrooxyanthrachinonbaryum ab. Von den aus der Mutterlauge durch Säure abgeschiedenen Substanzen wird Anthraflavin durch Benzol nicht gelöst; die beiden anderen Oxyanthrachinone müssen in die entsprechenden Aethylverbindungen übergeführt werden, von denen sich *Acetylmonooxyanthrachinon*,  $C_{14}H_7O_3(C_2H_5O)_2$ , (Schmelzpunkt 158°) in heißem Alkohol sehr leicht, *Diacetylbenzdioxyanthrachinon*,  $C_{14}H_6O_4(C_2H_5O)_2$ , (Schmelzpunkt 199°) dagegen nur schwer löst. Anthraflavinsäure ist das Hauptproduct dieser Condensation.

---

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 329. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 580. — <sup>3)</sup> Nach einer späteren Notiz, Ber. 1886, 752, findet sich neben diesem auch noch *Erythrooxyanthrachinon*; sie lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Acetylderivate in Alkohol — das des letzteren ist leicht löslich — von einander trennen; vgl. JB. f. 1882, 792.

E. Noah<sup>1)</sup> erhielt *Xanthopurpurin*,  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ <sup>2)</sup>, neben *Anthrachryson* durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Thl. symmetrischer *Dioxybenzoësäure*<sup>3)</sup> mit 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Schwefelsäure auf 105 bis 110°. Wenn das durch Wasser abgeschiedene Reactionsproduct mit Aether ausgezogen wird, bleibt Anthrachryson fast vollständig zurück. Das mit Aether Extrahirte behandelt man zuerst mit Wasserdampf, dann mit Benzol, von welchem fast nur Xanthopurpurin aufgenommen wird; durch schmelzendes Kali wird dieses leicht in *Purpurin* übergeführt.

E. L. Cahn<sup>4)</sup> hat das *Dimethylanthrachryson*,  $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(OH)_4$ <sup>5)</sup>, genauer untersucht. Es schmilzt noch nicht bei 360° und sublimirt schwierig in gelben Blättchen; in warmem Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig löst es sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol, Petroläther und Wasser nicht. Durch Alkalien wird es mit gelbrother Farbe aufgenommen; Beizen färbt es nicht an. Seine fuchsinrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsbänder in Grün. Die *Tetraacetylverbindung*,  $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(C_2H_3O_2)_4$ , bildet kanariengelbe, glasglänzende Nadeln, die bei 234° schmelzen.

E. Noah<sup>6)</sup> erhielt *Pentaoxyanthrachinon*,  $C_{14}H_2O_2(OH)_5$ , neben *Anthrachryson*,  $C_{14}H_4(OH)_4O_2$  und *Rufigallussäure*,  $C_{14}H_2(OH)_4O_2$ , durch 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen gleicher Moleküle *Gallussäure*,  $C_6H_2(OH)_3CO_2H$ , und „symmetrischer“ *Dioxybenzoësäure* (vgl. oben) mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170°. Die durch Wasser abgeschiedenen Oxyanthrachinone werden mit Alkohol extrahirt und dann in die Acetylverbindungen übergeführt, von denen nur die des Pentaoxyanthrachinons sich in heißem Alkohol löst. Sie wird durch kalte, concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Das Pentaoxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Säulen. Es schmilzt noch nicht bei 160° und sublimirt, unter geringer Zersetzung,

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 332. — <sup>2)</sup> JB. f. 1872, 543; f. 1874, 487; f. 1877, 587, 592. — <sup>3)</sup> JB. f. 1871, 615. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 755. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 580. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 751.



in gelbrothen Blättchen. In Aceton und heißem Alkohol ist es leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich. Von Kali- oder Natronlauge wird es, je nach deren Concentration, mit grüner oder gelbrother, von Ammoniak mit gelbbrauner Farbe gelöst; seine braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsstreifen bei F und bE. Es färbt gebeizte Zeuge an. — *Pentacetylpentaoxyanthrachinon*,  $C_{14}H_3O_2(OC_2H_5O)_5$ , krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei  $253^\circ$ . — *Anthrachryson* und *Rufigallussäure* lassen sich leicht durch wasserhaltigen Alkohol von einander trennen, worin letztere so gut wie unlöslich ist. Anthrachryson <sup>1)</sup> schmilzt noch nicht bei  $360^\circ$ , sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen, ist leicht in Alkohol und in Aceton, sehr schwer in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich. Seine *Acetyl*verbindung,  $C_{14}H_4(C_2H_5O)_4O_6$ , fast weisse Nadeln, schmilzt bei  $253^\circ$ . — Ein *Nitroanthrachryson* konnte nicht erhalten werden, da Anthrachryson von rauchender Salpetersäure gespalten wird.

Nach G. Link <sup>2)</sup> krystallisirt *Phenyl- $\beta$ -brombutyryllacton*,  $C_6H_5CH= (-O-, -CHBr-CH_2-) = CO$ , monosymmetrisch;  $a : b : c = 0,5883 : 1 : 0,7897$ ;  $\beta = 64^\circ 44'$ ; beobachtet:  $0P(001)$ ,  $\infty P(110)$ ,  $P \infty (011)$ ;  $(011) : (001) = 38^\circ 18'$ ;  $(1\bar{1}0) : (001) = 67^\circ 42'$ ;  $(1\bar{1}0) : (011) = 89^\circ 45'$ ; optische Axenebene das Klinopinakoid. — *Phenyloxybutyrolacton*,  $C_6H_5C(OH)= (-O-, -CH_2-, -CH_2-) = CO$ , krystallisirt monosymmetrisch;  $a : b : c = 2,2566 : 1 : 3,0965$ ; beobachtet:  $0P(001)$ ,  $\infty P(110)$ ,  $\infty P \infty (100)$ ,  $P \frac{5}{3}(355)$ ,  $\frac{1}{30}P(1.1.30)$ ,  $\frac{7}{5}P \infty (705)$ ;  $(100) : (001) = 66^\circ 34'$ ;  $(\bar{1}.\bar{1}.30) : (001) = 14^\circ 15'$ ;  $(110) : (1\bar{1}0) = 128^\circ 56'$ .

W. Wislicenus <sup>3)</sup> hat die von Ihm beschriebene *Benzylcyanid-o-carbonsäure*, welche beim Erhitzen von *Phtalid* mit *Cyankalium* auf 180 bis  $185^\circ$  entsteht <sup>4)</sup>, genauer beschrieben und es ist nun den früheren Angaben Folgendes beizufügen. Die freie Säure,  $C_6H_4= (-CH_2CN, -COOH)$ , besteht aus einem weissen, un-

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 594. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 447. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 233, 101. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1647.

deutlich krystallinischem Pulver; ihr *Calciumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Bei der Reduction derselben in alkoholischer Lösung mit Zink und Eisessig bildet sich die bei 107 bis 108° schmelzende *Aethylphenylessig-o-carbonsäure*,  $C_7H_5(COOH)COOC_2H_5$ . Die ihr entsprechende, gleichfalls schon früher beschriebene *Phenylessig-o-carbonsäure* hat sich als identisch mit der *Iswitinsäure* erwiesen<sup>1)</sup>. Sie schmilzt bei 175° unter Abgabe von Wasser; ihr *Baryumsalz* ist in heissem Wasser weniger löslich wie in kaltem; bei der Destillation ihres *Calciumsalzes* mit Natronkalk bildet sich neben Toluol auch eine geringe Menge von Anthracen. — Wird *Phtalid* mit dem Cyankalium auf 190° erhitzt, so bildet sich das in Wasser schwer lösliche *Kaliumsalz* einer *Säure*,  $C_{18}H_{(12 \text{ bis } 14)}N_2O_3$ , die aus Eisessig in mikrokrySTALLINISCHEN Flocken sich abscheidet und bei 240 bis 245° schmilzt. — *Valerolacton* (5 Thle.) und *Cyankalium* (4 Thle.) wirken erst bei 280 bis 290° auf einander ein unter Bildung von *γ-cyanvaleriansaurem Kalium*,  $CH_3\overline{CHCH_2CH_2CO-O} + KCN = CH_3CH(CN)CH_2CH_2CO_2K$ . Die freie *Säure* siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°, erstarrt in der Kälte langsam und schmilzt dann, aus Aether umkrystallisirt, bei 95 bis 96°. Ihr *Silbersalz* ist weiss, flockig, leicht zersetzlich. Beim Verseifen entsteht aus ihr *α-Methylglutarsäure*,  $C_6H_{10}O_4$ <sup>2)</sup>.

V. Meyer und F. Münchmeyer<sup>3)</sup> machten darauf aufmerksam, dass man das *Phenylhydrazin* nicht als ein ebenso allgemeines *Reagens* auf *Aldehyde* und *Ketone* betrachten dürfe, wie das *Hydroxylamin*, da es auch mit einigen *Lactonen* in Aether schwer lösliche Verbindungen liefert, z. B. mit *Phtalid*,  $C_8H_6O_2$ , eine solche  $C_{14}H_{12}ON_2$ , welche aus Wasser oder Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 165° krystallisirt. Die einfachen *Lactone* der *Fettreihe* geben, einige Stunden mit Phenylhydrazin im Wasserbade erhitzt, keine in Aether unlöslichen Verbindungen.

Nach J. Bredt<sup>4)</sup> wird *Isocaprolacton* durch alkoholische

<sup>1)</sup> JB. f. 1866, 629; f. 1885, 1522. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 1363. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 1706, 2132. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 513.

Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sehr leicht in die *Aether* der  $\gamma$ -*Monochlor-* oder  $\gamma$ -*Monobromisocaprinsäure* verwandelt:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(-\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} + \text{HX} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{CXCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Aether sind unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar; aus dem gebromten spaltet sich Bromäthyl ab und es entsteht das ursprüngliche Lacton; der gechlorte verliert dagegen hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure. Unter 12 mm Druck siedet  $\gamma$ -*Monochlorisocaprinsäure-Aethyläther* ohne Zersetzung bei  $88^\circ$ . Durch salpetersaures Silber wird den Estern schon bei  $100^\circ$  das Halogen völlig entzogen. — *Camphansäure*<sup>1)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , das Lacton der Oxycamphersäure, wird durch alkoholische Salzsäure nur in *Camphansäure-Aethyläther* übergeführt; der saure *Camphersäure-Aethyläther* wird durch dasselbe Agens nur zu sehr geringem Theil in den neutralen Aether verwandelt.

H. Kiliani<sup>2)</sup> stellte das Lacton der Lävuloselactonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$ , dar, indem Er rauchende Salzsäure auf Lävulosecyanhydrin<sup>3)</sup> einwirken ließ. Es wird als hellrother, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup erhalten, der nach und nach krystallinisch erstarrt. Das festgewordene Lacton beginnt bei  $126^\circ$  zu erweichen und schmilzt bei  $130^\circ$ ; aus Alkohol krystallisirt es in Tafeln oder Prismen; seine wässrige Lösung dreht das polarisirte Licht nach rechts. — Durch Wasser wird Lävulosecyanhydrin zum Theil in lävulosecarbonsaures Ammoniak, zum Theil in Blausäure und Lävulose gespalten: I.  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NH}_4$ ; II.  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{CNH}$ . — Reine Lävulosecarbonsäure wird von Baryt- und Kalkwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen, in welcher Hinsicht die frühere Angabe zu berichtigen ist.

Nach Demselben<sup>4)</sup> entsteht bei Oxydation von *Dextrose-carbonsäure*,  $\text{CH}_2(\text{OH})-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ , (vergleiche diesen Bericht, Säuren S. 1385) mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bei  $40^\circ$  die normale *Pentoxypimelinsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ , deren Kalksalz sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, ziemlich leicht gewinnen läßt. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Oxal-

<sup>1)</sup> JB. f. 1872, 744. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1914. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, 1739. —

<sup>4)</sup> Ber. 1886, 1916.

säure bildet sich *Pentoxypimelinlacton*,  $C_7H_{10}O_3$ , welches bei  $143^\circ$  schmilzt und sich äußerst leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Durch Kochen desselben mit Wasser und den kohlensauren Salzen von *Calcium*, *Baryum*, Blei entstehen die entsprechenden schwerlöslichen Pentoxypimelate; denen der beiden zuerst genannten Metalle kommen folgende Formeln zu:  $C_7H_{10}O_3Ca \cdot 4H_2O$  und  $C_7H_{10}O_3Ba \cdot 3H_2O$ .

Th. Liweh<sup>1)</sup> hat *Anisylbrombutyrolacton*,  $C_6H_4(OCH_3)$   
 $\overline{-CH-CHBr-CH_2-CO-O}$ , gemessen. Es krystallisirt monosymmetrisch;  $(a:b:c = 1,6554 : 1 : 0,5997; \beta = 85^\circ 56'; (110):(\bar{1}10) = 62^\circ 24'; (011) : (0\bar{1}1) = 82^\circ 0'; (100) : (011) = 86^\circ 56')$ .

### Campher und Verwandtes.

Auf einen Aufsatz von F. A. Flückiger: zur Geschichte des *Camphers* muß verwiesen werden<sup>2)</sup>.

A. Haller<sup>3)</sup> hat *chinesisches Camphol* (*N'gai - Campher*), *Bangphiên-Camphol* und *Matricariacampher* als identisch mit dem *Baldriancamphol* (Schmelzpunkt  $208^\circ 8$ ;  $[\alpha]_D = -37,77$ ) erkannt, durch Ueberführen derselben in Campher, Bromcampher und Camphersäure.

Nach L. Balbiano<sup>4)</sup> wird *Camphophenylhydrazin*<sup>5)</sup> in ätherischer Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff in harzige Substanzen, Anilin und *Campholennitril* übergeführt:  $C_{10}H_{16}=N-NHC_6H_5 + HCl = NH_3C_6H_5Cl + C_9H_{15}CN$ . Bei Gegenwart von Wasser bildet sich außerdem noch Campher und Phenylhydrazin. — Aus *Monobromcampher* und *Phenylhydrazin* erhielt Balbiano bei Wasserbadtemperatur eine feste, gelbrothe Masse, welche die Zusammensetzung  $C_{22}H_{28}N_4$ , besaß. Er gab ihr den Namen *Camphyl-diphenyldihydrazin*; sie schmilzt bei  $55^\circ$  und soll sich nach folgender

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 153. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. [3] 24, 625. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 103, 64, 151. — <sup>4)</sup> Gazz. chim ital. 16, 132. — <sup>5)</sup> JB. f. 1885, 1116.

Gleichung gebildet haben:  $C_{10}H_{15}BrO + 3C_6H_5N_2H_3 = C_{10}H_{15} \equiv (=N_2HC_6H_5, -NH-NHC_6H_5) + C_6H_5N_2H_3 \cdot HBr + H_2O$ .

P. Caze neuve<sup>1)</sup> beschrieb einen *Mononitrocampher*,  $C_{10}H_{15}O(NO_2)$ , welcher bei 97° weich wird und sich gegen 150° zersetzt. Er besitzt die specifische Drehung  $[\alpha]_D = -18,7^\circ$ , röthet Lakmus, zersetzt Carbonate und giebt krystallisirende Salze mit Alkalien, Eisen, Kupfer, Silber, Calcium und Zink. Das letztere Salz entsteht, wenn *Monochlornitrocampher* vom Schmelzpunkt 96° in alkoholischer Lösung mit Kupfer-Zink gekocht wird. Die braune Lösung läßt sich durch Zinkstaub von Kupfer befreien und hinterläßt dann beim Verdunsten das Salz  $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Zn$ , als weißes, krystallinisches Pulver. Aus Alkohol erhält man dasselbe in orthorhombischen Tafeln; sein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  beträgt + 275°. Durch Salzsäure entsteht aus dem Zinksalz der Nitrocampher.

G. Bouchardat und J. Lafont<sup>2)</sup> haben *Tereben* (Siedepunkt 156°) mit 1½ Vol.-Thln. Eisessig längere Zeit unter Luftabschluß auf 100° erhitzt und dabei in geringer Menge ein bei 215° siedendes *Borneolacetat*,  $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$ , erhalten. Dieses ist inactiv, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,977 und wird durch alkoholisches Kali bei 100° in Essigsäure und ein *inactives Borneol* (*Camphenol*),  $C_{10}H_{17}OH$ , zerlegt, welches bei 208 bis 211° unverändert siedet, leicht sublimirt und gegen 185 bis 190° schmilzt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt wahrscheinlich höher. Das ihm entsprechende, feste *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_{17}Cl$ , siedet bei 207°. — In ähnlicher Weise haben Dieselben aus *Kautschin*<sup>3)</sup> (Siedepunkt 175 bis 178°), indem Sie dasselbe 60 Stunden hindurch mit Eisessig erhitzten, ein *Terpilenacetat*,  $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$ , erhalten, welches bei 110 bis 115° unter 10 mm Druck, bei 230 bis 235° bei gewöhnlichem Druck siedet, im letzteren Falle jedoch nicht unzersetzt. Seine Dichten bei 0°, 18° und 100° sind 0,9705, 0,957 und 0,8896; seine Dampfdichte entspricht der theoretischen. Aus ihm wurde ein *inactives Ter-*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 275. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 9, 507; Compt. rend. 102, 171, 1555; Bull. soc. chim. [2] 45, 164; 46, 199. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, 576.

*pilenol* durch Verseifung dargestellt, welches unter 10 mm Druck bei 114 bis 118° siedet, die normale Dichte besitzt und bei — 15° noch nicht erstarrt. — Dieselben haben ferner französisches *Terpentinöl* lange Zeit mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dabei eine Reihe von Terebenthinen, Terpilenolen und Borneolen erhalten, auf deren Beschreibung und Trennung jedoch hier nur verwiesen werden kann.

G. Arth<sup>1)</sup> veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über das *Menthol*<sup>2)</sup>. Die beiden ölförmigen, bereits früher erwähnten Säuren, welche neben Butter-, Propion-, Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure aus dem Menthol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen, werden nun genauer beschrieben. Die eine, *Oxymenthylsäure*,  $C_{10}H_{18}O_3$ , siedet bei 280° (bei 173 bis 175° unter 15 mm Druck); sie ist in Wasser nur wenig löslich und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, krystallisierende *Salze*. Zur Reindarstellung der Säure bedient man sich des bereits früher erwähnten *Silbersalzes*. Der *Methyläther*,  $C_{10}H_{17}(CH_3)O_3$ , siedet bei 136 bis 137° (17 mm); der *Äthyläther* bei 145° (15 mm). — Die zweite Säure,  $\beta$ -*Pimelinsäure*,  $C_7H_{12}O_4$ , zweibasisch und zur Oxalsäurereihe gehörend, krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87,5°; in Wasser, Alkohol und Äther löst sie sich sehr leicht. — *Menthylurethan*,  $C_{11}H_{21}NO_2$ , besteht aus farblosen, prismatischen Krystallen rhombischer Basis; es sublimiert leicht und schmilzt bei 165°; von Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure wird es leicht, von Wasser nicht aufgenommen. Sein spezifisches Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D = -85^\circ 11'$ . Das Urethan zerfällt leicht in Kohlensäure, Ammoniak und Menthol; durch Essigsäureanhydrid wird es unter Bildung von Kohlensäure, Acetamid und essigsauerm Menthol,  $C_{10}H_{19}O(C_2H_3O)$ , zerlegt. — *Benzylidenmenthylurethan*,  $(C_{10}H_{19}O-CO-NH-)_2=CHC_6H_5$ , aus dem Urethan und Benzaldehyd mittelst Salzsäure dargestellt, besteht aus Nadeln vom Schmelzpunkte 143°; mit verdünnter Salzsäure erhitzt, spaltet es sich in seine Generatoren. — Durch alkoholisches

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 438 bis 499. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, 1066.

Kali wird Menthylurethan in Menthol, Wasser und Calciumcyanat gespaltet. Bei seiner Darstellung aus Mentholnatrium (in Toluol gelöst) und Cyan oder Chlorcyan, entsteht auch *Menthylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_2$ , perlmutterglänzende Krystalle, die bei  $105^\circ$  schmelzen; besonders aus Aether werden sie gut ausgebildet erhalten. Das specifische Drehungsvermögen dieses Carbonats beträgt  $[\alpha]_D = -92^\circ 52'$ . — *Menthylbenzoat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ , durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf  $170^\circ$  dargestellt, schmilzt bei  $54^\circ$  und siedet gegen  $230^\circ$ ; bei  $250^\circ$  zerfällt es im geschlossenen Rohr in Benzoësäure und Menthen. — *Menthylsuccinat*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$ , rhombische Octaëder, schmilzt bei  $62^\circ$  und siedet über  $220^\circ$ ; sein specifisches Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D = -81^\circ 52'$ . — *Menthylbernsteinsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})\text{CO}_2\text{H}$ , aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, schmilzt bei ca.  $62^\circ$  und hat das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -59^\circ 63'$ . Ihr Silber- und Goldsalz sind in Wasser schwer löslich. — *Menthylphthalat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$ , besteht aus rhombischen, bei  $133^\circ$  schmelzenden Krystallen; sein specifisches Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D = -94^\circ 72'$ . — *Menthylphthalsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})\text{CO}_2\text{H}$ , krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die bei  $110^\circ$  schmelzen; ihr specifisches Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D = 105^\circ 55'$ .

### Chinone.

Nach G. Ciamician<sup>1)</sup> wird *Chinon* in alkoholischer Lösung durch das *Sonnenlicht* zu *Hydrochinon*, unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd, reducirt.

Nach R. Nietzki<sup>2)</sup> ist die von Seyda empfohlene Methode<sup>3)</sup> zur *Darstellung* von *Chinon* und *Hydrochinon* keineswegs der früher von Ihm<sup>4)</sup> angegebenen vorzuziehen. Diese letztere ändert Er jetzt dahin ab, daß Er käufliches *Natriumdichromat*, wel-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 111. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 1467. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 1248. — <sup>4)</sup> JB. f. 1878, 651.



ches sich in Wasser leicht löst, in concentrirte Lösung und unter Kühlung zu einem Gemisch von 1 Thl. Anilin, 25 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure hinzugiebt, bis eine trübe, braune Flüssigkeit entstanden ist. In diese wird dann schweflige Säure eingeleitet und das *Hydrochinon* in Aether aufgenommen, um hernach durch Dichromat und Schwefelsäure zu Chinon oxydirt zu werden.

Nach Th. Liweh<sup>1)</sup> krystallisirt *p*-Dichlordibromchinon,  $C_6Cl_2Br_2O$ <sup>2)</sup>, monosymmetrisch [ $a : b : c = 1,446 : 1 : 2,850$ ;  $\beta = 77^\circ 30'$ ; beobachtet:  $0P(001)$ ,  $\infty P \infty(100)$ ,  $+ 2 P \infty(\bar{2}01)$ ,  $+ P(\bar{1}11)$ ;  $(001) : (100) = 77^\circ 30'$ ;  $(001) : (\bar{1}11) = 80^\circ 23'$ ;  $(100) : (11\bar{1}) = 59^\circ 16'$ ].

R. Nietzki und J. Preusser<sup>3)</sup> erhielten farblose Nadeln von salzsaurem Diamidohydrochinon,  $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , als Sie Dinitrohydrochinon oder Diacetyldinitrohydrochinon<sup>4)</sup> in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eintrugen und dann die Lösung mit Salzsäuregas sättigten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; durch Oxydationsmittel wird die aus ihm erhaltene Base ungemein schnell braun gefärbt. Wird das salzsaure Salz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so bildet sich Tetraacetyldiamidohydrochinon,  $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$ , welches aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt  $216^\circ$  krystallisirt. Von Alkalien wird diese Verbindung gelöst; bei Zutritt von Luft zu diesen grüngerfärbten Lösungen scheiden sich gelbe, schillernde Krystallnadeln aus, welche durch Reductionsmittel in Diacetyldiamidohydrochinon,  $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$ , übergeführt werden. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gegen  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und wird durch Eisenchlorid in das eben erwähnte, goldgelbe Chinon zurückverwandelt. Kocht man dieses mit Salzsäure, so entsteht eine in schwarzen Nadeln krystallisirende, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, vielleicht das Chinondiimid,  $C_6H_2O_2(NH)_2$ .

Ph. de Clermont und P. Chautard<sup>5)</sup> haben nachgewiesen, daß bei Einwirkung überschüssigen Chloracetyls resp. Brom-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 11, 246. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1666. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2247.

<sup>4)</sup> JB. f. 1878, 563 f. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 102, 1072.

acetyls auf *Chinon* und darauf folgender Destillation *Phenylacetat* übergeht, während *Acetylchlor-* resp. *Acetylbromhydrochinon* zurückbleibt. Die erstere Verbindung,  $C_6H_5Cl(OH, OC_2H_5O)$ , krystallisirt in Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, oder in rechtwinkligen Prismen vom Schmelzpunkt  $62^\circ$ . — Brenzkatechin und Chinon vereinigen sich in ätherischer Lösung zu *Brenzkatechinchinon*,  $C_6H_4(OH)-O_2-C_6H_4(OH)$ . — Das *Pyrogallochinon* ist nach Ihnen identisch mit *Purpurogallol* und besitzt die Formel  $C_{20}H_{16}O_9$  <sup>1)</sup>  $= C_{10}H_6(OH)_2O_2-O-C_{10}H_6(OH)_2O_2$ . — *Phlorochinon*,  $C_{18}H_{14}O_6$ , setzt sich aus einer ätherischen Lösung von *Phloroglucin* (2 Mol.) und *Chinon* (1 Mol.) in rothen, grün und braun schimmernden, rechtwinkeligen Tafeln ab.

Nach A. Hantzsch <sup>2)</sup> kommt der *Nitranilsäure* die folgende Constitutionsformel zu  $C_6(O_{[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]}, O_{[4]}, OH_{[5]}, NO_{2[6]})$ , da sie sich leicht aus dem basischen Natriumsalze der *Dioxychinonterephthalsäure*,  $C_6(O_{[1]}, OH_{[2]}, COOH_{[3]}, O_{[4]}, OH_{[5]}, COOH_{[6]})$ , durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure darstellen läßt. — Zu demselben Schlusse kommt R. Nietzki <sup>3)</sup>, welcher durch Destillation von *Diamidotetraoxybenzol*, dem Reductionsproducte der Nitranilsäure, mit Zinkstaub p-Phenylendiamin erhalten hat.

A. Hantzsch und K. Loewy <sup>4)</sup> haben *Dioxychinondicarbonsäure-Aethyläther*,  $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ , durch Einleiten von trockener, salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in eine ätherische Lösung von *Chinonhydrodicarbonensäure-Aethyläther*,  $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_2$  <sup>5)</sup>, erhalten. Das Einleiten von salpetriger Säure setzt man fort, bis eine Probe der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers sich durch Natron nicht mehr violett färbt. Man leitet dann Kohlensäure zur Verdrängung der Stickstoffoxyde ein und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum. Die neue Verbindung hinterbleibt in Form gelber, bei  $151^\circ$  schmelzender Prismen. Sie löst sich schwer in Wasser und in

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1872, 477; f. 1874, 471; f. 1876, 451. — <sup>2)</sup> Ber. 1886, 2398; vgl. diesen Bericht, Loewy: Synthesen mit Succinylobernsteinäther, S. 1395. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 2727. — <sup>4)</sup> Ber. 1886, 26. — <sup>5)</sup> JB. f. 1882, 895; f. 1885, 572.

Alkohol und wird am besten aus Chloroform umkrystallisirt. Ihre Lösungen sind gelbroth gefärbt, fluoresciren aber nicht. Mit Metallen liefert sie gelbgefärbte *Salze* der Formel  $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5)_2$ . Das *Natriumsalz*,  $C_{12}H_{10}O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ , ein in Natronlauge fast unlösliches, gelbes Pulver, wird bei  $110^\circ$  wasserfrei; alkoholhaltig, von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_8Na_2 \cdot 2C_2H_5O$ , wird es beim Behandeln des festen Aethers mit Natriumäthylat erhalten. Das *Magnesiumsalz*,  $(+ \frac{1}{2} H_2O)$ , besteht aus einem orangefarbenen Pulver; das *Mangansalz*,  $(+ \frac{1}{2} H_2O)$ , ist fleischroth; das *Silbersalz* enthält gleichfalls  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. — Die dem Aether entsprechende freie Säure konnte aus ihm nicht dargestellt werden.

R. Nietzki und Th. Benckiser <sup>1)</sup> haben Ihre Arbeiten über *Krokonsäure* und *Leukonsäure* fortgesetzt <sup>2)</sup>. Zur Darstellung der zuerst genannten Säure erhitzen Dieselben *salzsaures Diamidotetraoxybenzol* circa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 4 Thln. Kaliumcarbonat, 60 Thln. Wasser und 3 Thln. gefällten Mangansuperoxyds. Auf Zusatz von Salzsäure und Baryumchlorid zu der filtrirten Lösung scheidet sich *krokonsaures Baryum*,  $C_5BaO_5 \cdot 3H_2O$ , aus. — Das *saure krokonsaure Kalium*,  $C_5O_5HK$ , besteht aus braungelben Nadeln mit violettem Flächenschimmer; das *Kaliumnatriumkrokonat*,  $C_5O_5NaK$ , ist wasserhaltig schwefelgelb, wasserfrei tiefroth gefärbt, während umgekehrt das neutrale *Kaliumsalz* wasserhaltig roth, wasserfrei hellgelb aussieht. Aether und Acetylderivate der Krokonsäure konnten nicht erhalten werden. Erhitzt man das Ammoniumsalz der Krokonsäure einige Zeit mit wässerigem Ammoniak auf  $100^\circ$ , so scheiden sich kupferglänzende Nadelchen von der Zusammensetzung  $C_5H_3N_3O_2$  aus, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. — Krokonsäure läßt sich durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zinkstaub u. s. w. leicht reduciren, und zwar scheint dabei 1 Mol. derselben 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen. Der hierbei entstehende Körper konnte jedoch nicht isolirt werden; er geht, besonders in der Wärme, leicht in Krokonsäure über. Erhitzt man die letztere mit der acht- bis zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewichte 1,7 einige Zeit auf dem Wasserbade, fügt

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 293, 772. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1261; vgl. auch Nef, JB. f. 1885, 1528.

man dann zu der Lösung schweflige Säure und Chlorbaryum hinzu und neutralisirt sie, nachdem sie von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennt worden ist, mit Ammoniak, so scheidet sich gelbrothes, flockiges *Krokonsäurehydrürbaryum* ab. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_2O_{10}Ba_2 \cdot 4H_2O$ ; zur Reinigung wird es in Essigsäure gelöst und daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden. Während des Waschens wird es oft tiefroth und krystallinisch und verliert dabei seine Löslichkeit in verdünnten Säuren, ohne jedoch eine tiefer gehende chemische Veränderung zu erleiden. Durch weitere Reduction entsteht aus ihm eine farblose Substanz. — Nach Nietzki und Benckiser's Versuchen kommt der von Lerch <sup>1)</sup> früher als *Hydrothiokrokonsäure* beschriebenen Substanz die Formel  $C_5H_2SO_4$  zu; sie ist also eine Krokonsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und wird deshalb besser als *Thiokrokonsäure* bezeichnet. In freiem Zustande ist sie von Ihnen nicht erhalten worden. Zur Darstellung ihres *Baryumsalzes* leitet man in die mit 2 Mol. Salzsäure angesäuerte Lösung des krokonsauren Kali's Schwefelwasserstoff, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt die Filtrate mit Kalilauge; sie färben sich hierdurch blutroth und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus ihnen granatrothe, grünlich schimmernde Nadeln aus, ein Gemenge von krokonsaurem und thiokrokonsaurem Salze. Die angesäuerte Lösung des Niederschlages giebt mit Baryumchlorid eine Ausscheidung von krokonsaurem Baryum; aus der von diesem getrennten Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak das thiokrokonsaure Baryum aus, und zwar in Gestalt gelbrother Flocken, die sich nach einiger Zeit in violettschimmernde Krystalle verwandeln. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel  $C_5SO_4Ba \cdot 2H_2O$ . — Nach Denselben entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das krokonsaure Salz zunächst wahrscheinlich eine Hydrosäure, welche durch Oxydation an der Luft wieder Wasserstoff verliert. — Die gleichfalls bereits durch Will <sup>2)</sup> und durch Lerch <sup>1)</sup> untersuchte *Leukonsäure* oder *Oxykrokonsäure* be-

<sup>1)</sup> JB. f. 1862, 276 f. — <sup>2)</sup> JB. f. 1861, 352, 354.

sitzt in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung  $C_3H_{10}O_{10}$ ; der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz kommt die Formel  $C_3H_8O_9$  zu. Sie wurde durch Eintragen fein gepulverter Krokonsäure in die sechs- bis achtfache Menge durch Eis gekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 in kleinen, farblosen Nadeln erhalten. Durch schweflige Säure wird sie, besonders vollständig bei Gegenwart von Chlorbaryum, in Krokonsäure zurückverwandelt. Diese Wiedererzeugung der Krokonsäure gelingt jedoch nicht mehr, wenn die Leukonsäure vorher in ein Salz verwandelt worden war, da hierbei die letztere in einer allerdings noch nicht aufgeklärten Weise zersetzt wird. — Mit *Hydroxylamin* giebt *Krokonsäure* dieselben Verbindungen wie *Leukonsäure*; sie scheiden sich als gelber, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, wenn eine Lösung von krokonsaurem Kalium und der äquivalenten Menge Salzsäure mit einem grossen Ueberschusse an salzsaurem Hydroxylamin versetzt wird. Zur Trennung der beiden Verbindungen behandelt man das Gemenge mit kalter, verdünnter Sodalösung und leitet dann Kohlensäure bis zur Bildung von Dicarbonat ein. Die hierbei ungelöst bleibende Substanz, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Abscheiden durch Säure gereinigt werden muß, ein voluminöser, gelber Niederschlag, verwandelt sich beim Waschen mit Wasser in kleine, kugelige Krystallaggregate. Dieselbe zersetzt sich bei  $172^\circ$  unter schwacher Verpuffung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_3(NO_2)_3$ . Ein aus ihr darstellbares *Kaliumsalz*,  $C_3H_3K_2N_3O_9$ , besteht aus braungelben, in hohem Grade explodirbaren Flocken. Nietzki und Benckiser schliessen hieraus, daß der wasserfreien *Leukonsäure* die Formel  $C_3O_9$  zukomme. Durch heisse concentrirte Kalilauge wird diese stickstoffhaltige Verbindung zu Ammoniak, Blausäure und Krokonsäure zerlegt. — Die zweite, bei obiger Reaction entstehenden Substanz, die von Sodalösung aufgenommen wird und sich daraus durch Säuren abscheiden läßt, zersetzt sich gegen  $160^\circ$ ; ihre Zusammensetzung konnte noch nicht genau festgestellt werden. — Die Constitution der *Krokon-* und *Leukonsäure* anlangend, sind Nietzki und Benckiser geneigt, dem zuerst genannten Körper

die Formel  $(\text{CO})_3(\text{COH})_3$ , dem zweiten die folgende zuzuschreiben:  $(\text{CO})_5$ , beidemale unter ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, und da der Muttersubstanz der Leukonsäure, der *Rhodizonsäure* wahrscheinlich die Formel  $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{OH})$  zukommt, so glauben Sie für die Leukonsäure die nachstehende annehmen zu müssen:  $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})$ . — *Krokonsaures Anilin*,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , besteht aus hellgelben Blättchen; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zersetzt es sich zu einer Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , die sich in feinen, mennigrothen Nadeln ausscheidet. Dieses *Krokonsäuredianilid*,  $\text{C}_5(\text{OH})_2\text{O}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ , löst sich leicht in wässriger Alkalilauge und wird daraus durch Säuren zum Theil wieder unzersetzt abgeschieden. Beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung zersetzt es sich zu Krokonsäure und Anilin; bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung entsteht die einbasische *Krokonaminsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}_4$ , welche schwerlösliche *Baryum-* und *Silbersalze*, und ein in rothen Prismen krystallisirendes *Ammoniumsalz*,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}_4(\text{NH}_4)$ , liefert. Das *Baryumsalz*, gelbe Nadelchen, besitzt bei  $100^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}_4)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; das in goldgelben Nadeln krystallisirende Silbersalz färbt sich bei  $100$  bis  $110^\circ$  unter Wasserverlust roth und hat dann die Formel  $\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}_4\text{Ag}$ . — Mit *Phenylhydrazin* vereinigt sich die *Krokonsäure* zu einer Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{C}_5\text{O}_2(\text{OH})_2$ , welche aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und erst über  $300^\circ$  schmilzt. Das ihr entsprechende *Kaliumsalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$ , bildet schwarze, kupferglänzende Nadeln, die sich in Wasser leicht mit brauner Farbe lösen. — *Leukonsäure* scheint als solche ein Hydrazid nicht zu bilden. — Mit *o-Toluylendiamin* verbindet sich Krokonsäure sehr leicht zu einer zweibasischen *Säure*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_5\text{O}(\text{OH})_2$ , feine, grünschillernde, in Wasser unlösliche Nadeln. Das entsprechende *Kaliumsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{K}_2$ , krystallisirt in schwarzen, metallschimmernden Nadeln. — Aus Leukonsäure und *o-Toluylendiamin* entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6 = (-\text{N}=\text{C}-\text{CO}-\text{C}=\text{N}-, -\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-) = \text{C}_7\text{H}_6$ ,

welche aus Chloroform in goldgelben Nadeln krystallisirt. Sie enthält dann circa 20 Proc. Chloroform, das erst gegen  $140^{\circ}$  vollständig entweicht. Ihr Schmelzpunkt liegt über  $300^{\circ}$ ; sie löst sich in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Phenylhydrazin liefert dieses *Leukonditoluylenchinoxalin* eine Verbindung  $C_{25}H_{18}N_6$ , welche aus Eisessig in zinnoberrothen Nadeln krystallisirt und die Eigenschaften einer schwachen Base zeigt. Ihre Salze sind dunkelgrün gefärbt; sie werden durch Wasser nicht zersetzt.

J. Sutkowski<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß sich *Thymochinonmonoxim* in rauchender Salzsäure allmählich zu *Dichlorthymochinon* und salzsaurem *Monochloramidothymol* spaltet<sup>2)</sup>:

$$2C_{10}H_{11}=[-O-N(OH)-]+5HCl=C_{10}H_{10}Cl_2O_2+C_{10}H_{11}Cl(OH)NH_2\cdot HCl+NH_4Cl+H_2O.$$

Den Schmelzpunkt von Dichlorthymochinon bestimmte er zu  $105^{\circ}$ . — Wird das salzsaure Monochlor-p-amidothymol in Eisessig mit Dichlorthymochinon oder mit Chloranil erhitzt, so entsteht neben Dichlorthymohydrochinon oder Tetrachlorhydrochinon ein rother *Farbstoff*,  $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$ . — Aus p-Monoamidothymol und Chloranil wurde auf analoge Weise ein *Farbstoff*,  $C_{30}H_{38}N_2O_3$ , erhalten:  $3C_{10}H_{13}NO+2C_6Cl_4O_2=2C_6Cl_4(OH)_2+C_{30}H_{38}N_2O_3+NH_3$ , der in Eisessig, Benzol und Alkohol leicht löslich ist und zur Reinigung aus alkoholischer Lösung durch Wasser und Kochsalzlösung abgeschieden wird.

Ueber einige Derivate des  $\beta$ -Naphtochinons berichtete R. Koreff<sup>3)</sup>. Das Dioxim dieses Chinons, *Diisonitrosonaphthalinhydrür* oder  $\beta$ -Naphtochinondioxim,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ , giebt ein dunkelrothes Silbersalz,  $C_{10}H_6(NO_2)_{[\alpha]}(NOAg)_{[\beta]}$ , aus welchem durch Jodmethyl der entsprechende *Methyläther* als honiggelbes Oel gewonnen wird. Der nämliche Aether bildet sich auch bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtolmethyläther<sup>4)</sup>. Der isomere  $\beta$ -Naphtochinondioxim- $\alpha$ -Methyläther,  $C_{10}H_6(NO_2)_{[\beta]}(NOCH_3)_{[\alpha]}$ , entsteht auf gleiche Weise aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolmethyläther<sup>5)</sup>; er krystallisirt aus Alkohol in

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2314. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, 642. — <sup>3)</sup> Ber. 1886, 176; vgl. JB. f. 1885, 1270. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, 1279; vgl. auch JB. f. 1875, 448. — <sup>5)</sup> JB. f. 1884, 1013.



hellgelben, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln, die sich in alkalischen Flüssigkeiten mit hellgelber Farbe lösen. — Durch alkoholisches Zinnchlorür wird das  $\beta$ -Naphtochinondioxim zu dem bereits früher beschriebenen *Naphtalindiamin*<sup>1)</sup> reducirt. Den Schmelzpunkt des aus diesem Diamin und Phenanthrenchinon entstehenden *Diphenylennaphtochinoxalins* bestimmte Koreff zu 264°<sup>2)</sup>. — Durch Oxydationsmittel, besonders durch alkalisches Ferricyankalium wird das  $\beta$ -Naphtochinondioxim in einer Verbindung  $C_{10}H_8N_2O_6$  übergeführt, die aus Alkohol in langen, dünnen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Alkohol, Benzol, Ligroin leicht, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löst und gegen Reductionsmittel sehr beständig ist. Aus  $\beta$ -Diphenylglyoxim<sup>3)</sup> wird durch alkalisches Ferridcyankalium eine bei 114° schmelzende Verbindung  $C_{14}H_{16}N_2O_2$ , erzeugt, welche wahrscheinlich, ebenso wie die vorher erwähnte, die Gruppe  $=NO-NO=$  enthält. — Durch salzsaures Hydroxylamin wird  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolmethylether in  $\beta$ -Naphtochinondioxim verwandelt.

A. Claus<sup>4)</sup> erhielt aus *Tetrachlornaphtochinon*<sup>5)</sup> mit alkoholischem Kali *Trichloroxynaphtochinon*,  $C_{10}H_3Cl_3O_3$ , als eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 235° schmelzende Verbindung, die sich an der Luft roth färbt und rothe, resp. braunrothe Salze liefert. — *Trichlornaphtochinonamid*, aus dem Tetrachlorchinon und Anilin dargestellt, besteht aus kupferrothen, metallischglänzenden Nadeln; von Alkalien wird es mit violettrother Farbe, unter Bildung des *Trichloroxychinons* gelöst. Das entsprechende *p*-Toluidinderivat schmilzt bei 203°, die *o*-Toluidinverbindung bei 205°. — Bei zehnstündigem Erhitzen von *Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon*<sup>6)</sup> mit 1 Thl. 90 procentigem Braunstein und 40 Vol.-Thln. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,2 auf 230° entsteht *Dichlor- $\alpha$ -naphtochlorochinon*,  $C_{10}H_4Cl_4O_2$ , welches aus Aether in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 117° sich absetzt. Es ist unzersetzt sublimirbar, wird von Kalilauge nur langsam und unter Zersetzung gelöst, sowie durch reducirende Mittel in *Dichlor-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, 1041. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, 1043. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, 989. —

<sup>4)</sup> Ber. 1886, 1141. — <sup>5)</sup> JB. f. 1883, 606. — <sup>6)</sup> JB. f. 1868, 472 f.; f. 1885, 1607.

$\alpha$ -naphtochinon zurückverwandelt. Claus nimmt an, daß in der neuen Verbindung zwei Chloratome an die Sauerstoffatome des Chinons angelagert seien. Aehnliche Verbindungen lassen sich nach Ihm auch aus *Tetra-* und *Pentachlornaphtochinon* darstellen. — Aetherisches *Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon* wird beim Schütteln mit wässeriger Zinnchlorürlösung sehr leicht zu dem Hydrochinon oxydirt, welches bei 135° schmilzt und aus Alkohol u. s. w. in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. An der Luft geht es sehr schnell in eine *chinhydrontartige Verbindung*,  $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$ , über, die bei 250° schmilzt.

Nach Th. Zincke und A. Weltner<sup>1)</sup> entsteht *Monobrom- $\beta$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_5O_2[\alpha,\beta]Br[\beta]$ , wenn Brom auf  $\beta$ -Naphtochinon, welches in Eisessig vertheilt ist, einwirkt. Es bildet rothe oder bräunlichrothe Nadeln oder compacte Krystalle, die sich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig ziemlich leicht lösen; es schmilzt bei 177 bis 178° und sublimirt unzersetzt. In verdünnter Alkalilauge löst es sich langsam mit intensiv braunrother Farbe; durch Säuren wird aus dieser Lösung *Bromoxy- $\alpha$ -naphtochinon* abgeschieden. — Mit Ammoniak und mit Anilin bilden sich aus dem Brom- $\beta$ -naphtochinon leicht die *Verbindungen*  $C_{10}H_4O[\alpha](OH)[\beta]Br[\beta](NH)[\alpha]$  resp.  $C_{10}H_4O[\alpha](OH)[\beta]Br[\beta](NC_6H_5)[\alpha]$ . — *Dibrom- $\beta$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_4O_2[\alpha,\beta]Br_2[\alpha,\beta]$ , konnte aus dem Chinon selbst nicht dargestellt werden; bei Anwendung überschüssigen Broms entstehen aus demselben farblose, leicht zersetzliche, bei 98 bis 100° schmelzende Krystalle. Es bildet sich jedoch aus dem Monobromchinon, wenn dieses in heißer Essigsäure mit Brom behandelt wird. Leichter erhält man es durch Einwirkung reinen, chlorfreien Broms auf freies oder schwefels.  $\alpha$ -*Monoamido- $\beta$ -naphtol* (bei Anwendung chlorhaltigen Broms oder des salzsauren Salzes bilden sich isomorphe Mischungen von Dibrom- und Dichlor- $\beta$ -naphtochinon). Es krystallisirt aus Essigsäure oder Benzol in dicken, rothen Blättern und Tafeln, die bei 172 bis 174° schmelzen. Mit Anilin und mit Ammoniak liefert es dieselben Producte wie das Monobromnaphtochinon; in Alkali löst es sich

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 2493.

farblos auf; nach Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheiden sich feine, weisse Nadeln aus — *Monochlor- $\beta$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_5O_{[\alpha]}O_{[\beta]}Cl_{[\beta]}$ , wird erhalten, wenn man Chlor auf Naphtochinon wirken läßt, welches in der zehnfachen Menge Eisessig gut vertheilt ist, und zwar so lange, bis sich aus der entstandenen Lösung eine unlösliche Substanz auszuschcheiden beginnt. Auf Zusatz von Wasser krystallisirt das Monochlornaphtochinon in rothen Nadeln aus, gemengt mit einer weissen Verbindung, welche durch Erwärmen mit Wasser oder Essigsäure in jenes übergeführt werden kann. Es schmilzt bei  $172^\circ$ ; durch Alkali wird es in *Monochloroxy- $\alpha$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_4(O)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Cl_{[\beta]}(O)_{[\alpha]}$ , übergeführt. — *Monochlor- $\beta$ -naphtohydrochinon*,  $C_{10}H_5(OH)_2Cl$ , besteht aus langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei  $116$  bis  $117^\circ$ . — *Monochloroxy- $\alpha$ -naphtochinonimid*,  $C_{10}H_4O(OH)Cl(NH)$ , dunkle, metallglänzende Blättchen, schmilzt bei  $260^\circ$ , das entsprechende *Anilid* bei  $253^\circ$ . — *Dichlor- $\beta$ -naphtochinon*,  $C_{10}H_4O_2Cl_2$ , analog der Dibromverbindung dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in rothen Blättchen oder flachen Nadeln, schmilzt bei  $184^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Durch Ammoniak und Anilin entstehen daraus das soeben erwähnte Imid und Anilid. — *Dichlor- $\beta$ -naphtohydrochinon*,  $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$ , feine, weisse Nadeln, schmilzt bei  $125^\circ$ . — Durch kalte Alkalilauge wird *Dichlor- $\beta$ -naphtochinon* in eine *Säure*,  $C_{10}H_5Cl_2O_3 \cdot H_2O$ , resp. in das betreffende Salz derselben verwandelt; der *Methyläther* dieser Säure,  $C_{10}H_5Cl_2O_3(OCH_3)$ , krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen Blättchen und schmilzt bei  $137$  bis  $138^\circ$ ; aus ihm entsteht durch Acetylchlorid ein bei  $75$  bis  $76^\circ$  schmelzendes Acetylderivat,  $C_6H_4(C_2Cl_2)C(OC_2H_5O)COOCH_3$ .

Nach A. Claus und C. Wenzlik<sup>1)</sup> schmilzt das  $\beta$ -*Heptachlornaphthalin*,  $C_{10}HCl_7$ , welches beim Erhitzen von *Tetrachlor-naphtochinon* mit fünffach Chlorphosphor auf  $250^\circ$  entsteht, bei  $194^\circ$ <sup>2)</sup>. Bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  entstehen *Tetrachlorphthalsäure*,  $C_8H_2Cl_4O_4$  (Schmelzpunkt  $250^\circ$ ) und  $\beta$ -*Pentachlor-naphtochinon*,  $C_{10}Cl_5HO_2$ , welches letztere aus Alkohol in goldgelben

<sup>1)</sup> Ber. 1886, 1165. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, 606.

glänzenden Blättchen krystallisirt und bei  $217^{\circ}$  schmilzt. Es entsteht auch bei der Oxydation des siebenfach gechlorten Naphtalins mit Chromsäure, doch waltet in diesem Falle die Tetrachlorphtalsäure sehr stark vor, die auch direct aus ihm mittelst Chromsäure erhalten werden kann. Bei Einwirkung basischer Körper auf das fünffach Chlornaphtochinon bilden sich Salze des *Tetrachloroxynaphtochinons*,  $C_{10}Cl_4HO_2(OH)$ , neben einem rothen, harzigen Farbstoff, der sich durch Behandeln der Salzlösungen mit Alaun entfernen läßt. Das Tetrachloroxynaphtochinon wird durch Sublimation in gelben, bei  $265^{\circ}$  schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die Salze mit Schwermetallen bestehen aus rothen Niederschlägen, die nach dem Trocknen braune Pulver bilden. — *Tetrachlornaphtochinonanilid*,  $C_{10}Cl_4HO_2(NHC_6H_5)$ , krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden, dunkelrothen Blättchen; es schmilzt bei  $240^{\circ}$ . — Sowohl das Pentachlornaphtochinon wie das Tetrachloroxynaphtochinon werden durch fünffach Chlorphosphor bei  $250^{\circ}$  in *Perchlornaphtalin*,  $C_{10}Cl_5$  (Schmelzpunkt  $203^{\circ}$ ) übergeführt.

A. Bernthsen und A. Semper<sup>1)</sup> haben jetzt festgestellt, daß die von Ihnen früher<sup>2)</sup> beschriebene *Juglonsäure Dinitro- $\alpha$ -oxyphthalsäure*,  $C_6H(OH)_{[1]}(CO_2H)_{[2,3]}(NO_2)_2$ , ist. Sie haben dieselbe durch Nitrirung von  $\alpha$ -Oxyphthalsäure mit kochender Salpetersäure dargestellt; die  $\alpha$ -Oxyphthalsäure erhielten Sie in üblicher Weise durch Diazotiren u. s. w. von  $\alpha$ -Monoamidophthalsäure resp. von  $\alpha$ -Monoamidophthals.-essigs. Zink,  $C_6H_3(NH_2, CO_2H)CO_2-Zn-O-C_2H_3O$ <sup>3)</sup>. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn man  $\alpha$ -Nitrophthalsäure mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt und die dabei entstehende voluminöse Ausscheidung in verdünnter Schwefelsäure unter nachherigem Zusatz von Natriumacetat löst; es besteht aus feinen, weißen Nadeln. — Die bereits früher erwähnte, bei  $225^{\circ}$  verpuffende Verbindung, welche sich aus Juglon und 2 Mol. salzsäurem Hydroxylamin, bei  $140^{\circ}$  bildet, erwies sich als ein *Juglondioxim*,  $C_{10}H_5(OH)(NOH)_2$ . Da nun nach dem obigen dem Juglon die Formel eines  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinons,  $C_{10}H_5(OH)_{[1]}$ ,

1) Ber. 1886, 164. — 2) JB. f. 1885, 1671. — 3) JB. f. 1883, 1151.

$-O_{[\alpha]}, -O_{[\alpha]}$ ), zugeschrieben werden muß, so zeigt sich, daß der von Goldschmidt aufgestellte Satz: nur in Chinonen, deren Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, seien beide gegen die *Oximgruppe* austauschbar, bei den *Oxychinonen* nicht zutrifft<sup>1)</sup>. — Die Juglonsäure konnte aus Petroleumäther in Form kleiner Krystalle erhalten werden. Ihr *saures Kaliumsalz*,  $C_8H_5KN_2O_3$ , scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren.

K. Elbs<sup>2)</sup> erhielt *Homologe des Anthrachinons* aus *Homologen* der *o-Benzoylbenzoësäure* durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100 bis 110°. Aus *Toluylo-benzoësäure*<sup>3)</sup> wurde derart das bei 175° schmelzende  $\beta$ -*Methylanthrachinon*<sup>4)</sup>, aus einer *m-Xyloyl-o-benzoësäure* ein  $\alpha$ -*m*- $\beta$ -*Dimethylanthrachinon* vom Schmelzpunkt 162° dargestellt. — Derselbe<sup>5)</sup> stellte aus *Naphtoylo-benzoësäure*, durch Condensation derselben mittelst concentrirter Schwefelsäure, *Naphtanthrachinon*,  $C_{10}H_6=(CO)_2=C_6H_4$ , dar. Es krystallisirt aus Benzol, Chloroform u. s. w. in stark glänzenden, tief gelben Körnern und Prismen. Es sublimirt in gelben, gewöhnlich zu Blättern an einander gelagerten Nadeln, giebt mit Zinkstaub und Alkali die Anthrachinonreaction, dagegen in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam vorübergehend eine rothe Färbung, im Gegensatz zu der moosgrünen, die bei Anwendung von Anthrachinon entsteht. *Naphtanthrachinon* schmilzt bei 168°. Nach Elbs darf man dasselbe „mit größter Wahrscheinlichkeit als eine  $\alpha$ - $\beta$ -Verbindung ansprechen“. — Das *Naphtanthracen*,  $C_{18}H_{12}$ , durch Erwärmen des Chinons mit wässerigem Ammoniak und Zinkstaub dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in gezackten Blättern von starker, grün-gelber Fluorescenz, schmilzt bei 141° und sublimirt schon bei 139°. Mit *Pikrinsäure* liefert es eine bei 133° schmelzende Verbindung,  $C_{18}H_{12} \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

E. Noah<sup>6)</sup> erhielt durch 20 stündiges Erhitzen gleicher Moleküle *m-Oxybenzoësäure* und *Gallussäure* mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf nicht über 150° neben

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1884, 970. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 318. — <sup>3)</sup> JB. f. 1881, 844. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, 793. — <sup>5)</sup> Ber. 1886, 2209. — <sup>6)</sup> Ber. 1886, 2337.

Rufigallussäure zwei *Tetraoxyanthrachinone* (*Oxyanthragalloe*),  $C_{14}H_4O_6(OH)_4$ . Dioxyanthrachinone bilden sich hierbei nicht, da sich *m*-Oxybenzoësäure erst bei  $170^\circ$  zu condensiren beginnt. Das Gemisch wird, nachdem es mit Wasser gewaschen, mit Alkohol extrahirt, welcher Harz und den grössten Theil der Rufigallussäure ungelöst läßt. Der zur Trockne gebrachte Extract wird nun völlig mit Benzol erschöpft, wodurch nur das eine Oxyanthragallol in Lösung geht. Es krystallisirt aus Benzol in feinen, rothen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in goldgelben; in eben solchen sublimirt es. In Schwefelsäure löst es sich mit violetter (Streifen zwischen F und b, E und D), in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe. In Barytwasser ist es unlöslich. Es färbt gebeizte Zeuge braun oder grau. Das ihm entsprechende *Tetraacetyloxyanthragallol*,  $C_{14}H_4O_6(C_2H_3O)_4$ , krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen gelben Nadeln, die bei  $207$  bis  $209^\circ$  schmelzen; sie lösen sich leicht in Eisessig und in Alkohol. — Das in Benzol unlösliche *Oxyanthragallol* löst sich leicht in verdünntem Alkohol und läßt sich dadurch von der Rufigallussäure trennen; es krystallisirt daraus in kleinen rothen Nadeln; seine bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure zeigt Absorption bei F und b; es färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie die isomere Verbindung. Die ihm entsprechende *Tetraacetyl*verbindung krystallisirt in citronengelben, schiefen Tafeln und Prismen und schmilzt bei  $189^\circ$ . — *o*- und *p*-Oxybenzoësäure condensiren sich nicht mit Gallussäure.

---

